(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월25일
(11) 등록번호 10-1606515
(24) 등록일자 2016년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 7/152 (2006.01) *C07C 67/58* (2006.01)
C07C 69/60 (2006.01) *C10G 21/16* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7018272
(22) 출원일자(국제) 2009년01월23일
심사청구일자 2014년01월13일
(85) 번역문제출일자 2010년08월17일
(65) 공개번호 10-2010-0117607
(43) 공개일자 2010년11월03일
(86) 국제출원번호 PCT/IN2009/000062
(87) 국제공개번호 WO 2009/113095
국제공개일자 2009년09월17일
(30) 우선권주장
166/MUM/2008 2008년01월24일 인도(IN)
(56) 선행기술조사문헌
WO2008007847 A1*
US04853109 A*
US06713649 B1
WO2007086661 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도르프 케탈 케미칼즈 (인디아) 프라이비트 리미티드
인도 뭄바이 400064 말라드 웨스트 오를렘 드몬테 스트리트 도르프케탈 타워 #1
(72) 발명자
수브라마니암, 마헤시
인도, 마하라슈트라주, 뭄바이 400 064, 말라드 웨스트, 오를렘, 드'몬트 스트리트, 도르프 케탈 타워
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

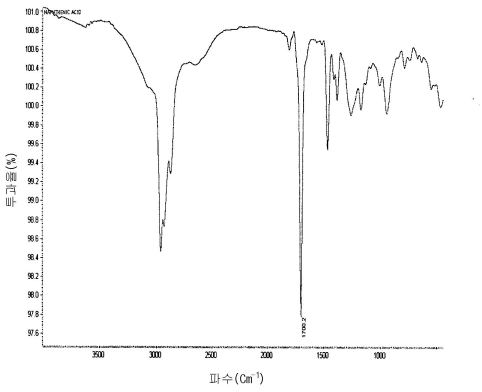
전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 김범직

(54) 발명의 명칭 **카르복실산의 에스테르를 이용한 탄화수소 공급 원료에서의 금속 제거 방법**

(57) 요 약

본 발명은 카르복실산 에스테르를 이용한 탄화수소 공급 원료에서의 금속 제거 방법과 동일한 목적을 위한 첨가제를 제공한다. 여기서, 칼슘과 나프텐산칼슘과 같은 금속 및 염을 포함하는 탄화수소 스트림은 말레산, 무수말레산, 또는 푸마르산과 같은 3개의 카르복실산의 임의의 메틸, 에틸, 이소프로필 모노 및/또는 디에스테르 또는 상기 에스테르의 적절한 혼합물, 또는 임의의 상기 에스테르와 상기 3개의 산 중 임의의 산과의 적절한 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 화학적 화합물을 포함하는 비-침전성, 비-오염성 첨가제의 효과적인 금속 - 제거 - 추출 수용액과 혼합되어, 탄화수소성 상(hydrocarbonous phase)과 금속 이온을 포함한 수성 상(aqueous phase)을 형성할 수 있으며, 그리고 수성 상을 분류한다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

다음의 단계들을 포함하는, 카르복실산 에스테르 또는 이의 조합을 이용한 탄화수소 공급원료로부터 금속의 제거 방법:

a) 칼슘을 포함하는 금속 및 나프텐산칼슘을 포함하는 이의 염을 함유하는 원유를 포함하는 탄화수소 스트림을,

ⅰ) 말레산, 무수말레산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 카르복실산 중 어느 하나의 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필 모노 에스테르;

ii) 말레산, 무수말레산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 카르복실산 중 어느 하나의 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필 디-에스테르,

iii) 상기 에스테르의 조합, 및

iv) 임의의 상기 카르복실산과 임의의 상기 에스테르의 조합

으로 구성된 그룹에서 선택된 하나의 화학적 화합물을 포함하는 비-침전성, 비-오염성 첨가제의 효과적인 금속 제거 함량과 혼합하는 단계;

b) 상기 첨가제의 칼슘염인 이온성 수용성 금속-산 착화합물을 포함하는 수성 상(aqueous phase)과 탄화수소성 상(hydrocarbonous phase)을 형성하는 단계;

c) 원유 탈염창치에서 상기 2개의 상들로 분리하는 단계;

d) 상기 금속-산 착화합물을 포함하는, 단계 c)의 분리된 수성 상을 제거하는 단계; 및

e) 하부스트림 탄화수소 처리 기법에 의해 단계 c)의 분리된 탄화수소성 상을 처리하는 단계;를 포함하며,

여기서 단계 a)의 혼합 작업 동안 상기 첨가제와 상기 탄화수소 스트림의 접촉 시간은 2초에서 6시간 범위 안에 있고,

상기 탈염장치의 온도는 93℃에서 163℃의 범위이며,

상기 화학적 화합물 사용량의 중량%는 탈염장치 세척수의 0.001 중량% 내지 5중량% 범위임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 분리 단계는 역류 추출(countercurrent extraction)을 포함하는 통상의 분리 방법에 의해 수행되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 접촉 시간은 5초 내지 2시간 범위 내에 있는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

탈염장치 세척수로의 상기 화학적 화합물의 혼합은 연속적인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

단계 a)의 혼합은 상기 화학적 화합물이 칼슘을 킬레이트화 하도록 수행되는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학적 화합물은 상기 탄화수소 공급원료에서, 금속 또는 이의 염에 대해 몰농도, 부족한 몰농도 및 과잉 몰농도로부터 선택되는 하나의 농도로 사용되는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 순수한(neat) 형태, 수용액 형태, 또는 탄화수소를 갖는 용액 형태로 탄화수소 스트림과 혼합되는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 첨가제의 용액 형태는 상기 탄화수소 스트림과 혼합하기 전에 제조되는, 방법.

청구항 9

ⅰ) 말레산, 무수말레산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 카르복실산 중 어느 하나의 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필 모노 에스테르;

ii) 말레산, 무수말레산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 카르복실산 중 어느 하나의 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필 디-에스테르,

iii) 상기 에스테르의 조합, 및

iv) 임의의 상기 카르복실산과 임의의 상기 에스테르의 조합으로 구성된 그룹에서 선택된 하나의 화학적 화합물을 포함하는 비-침전성, 비-오염성 첨가제의 효과적인 금속 제거 함량을 포함하여,

칼슘을 포함하는 금속 및 나프텐산칼슘을 포함하는 이의 염을 함유하는 원유를 포함하는 탄화수소 스트림과 반응하는 동안, 탄화수소성 상(hydrocarbonous phase)과 금속 이온을 함유하는 수성 상(aqueous phase)을 형성하는,

카르복실산 에스테르 또는 이의 조합을 이용한, 탄화수소 공급원료로부터 금속 제거용 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 조성물은 상기 탄화수소공급원료에 상기 금속 및 이의 염에 대해 몰농도, 부족한 몰농도 및 과잉 몰농도로부터 선택되는 하나의 농도로 사용되는, 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 조성물은 순수한(neat) 형태, 수용액 형태, 또는 탄화수소를 갖는 용액 형태로 탄화수소 스트림과 혼합되고, 탈염장치 세척수로의 상기 조성물의 혼합은 연속적인, 조성물.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 조성물의 산가는 0 mg KOH/gm 내지 400 mg KOH/gm인, 조성물.

청구항 13

(a) 칼슘을 포함하는 금속 및 나프텐산칼슘을 포함하는 이의 염을 함유하는 원유를 포함하는 탄화수소 스트림; 및

(b) i) 말레산, 무수말레산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 카르복실산 중 어느 하나의 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필 모노 에스테르;

ii) 말레산, 무수말레산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 카르복실산 중 어느 하나의 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필 디-에스테르,

iii) 상기 에스테르의 조합, 및

iv) 임의의 상기 카르복실산과 임의의 상기 에스테르의 조합

으로 구성된 그룹에서 선택된 하나의 화학적 화합물을 포함하는 비-침전성, 비-오염성 첨가제;

를 포함하는, 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원발명은 탄화수소 산업 분야와 관련되어 있으며, 특히 탄화수소 공급원료로부터의 금속 제거와 관련되어 있고, 보다 상세하게는 칼슘의 제거와 관련되어 있다.

배 경 기 술

[0002] 원유의 상승 가격을 고려하면, 정제업자(refiner)는 경쟁력을 높이기 위해 DOBA와 같은 저품질 저가 원유(opportunity crude) 처리 공정을 하여야 한다. 그러나 이러한 저품질 저가 원유는 열교환기의 오염, 폐기물 처리의 어려움, 특정 금속염에 의한 촉매 피독 및 그 밖에 다른 문제와 같은 수 많은 문제를 일으킨다.

[0003] 금속 중에, 칼슘은 현재 정제 공정을 사용하여 해결될 수 없는 매우 심각한 문제를 일으킨다. 칼슘은 나프텐산의 칼슘 착화합물로서 원유에 존재하는데, 이하 나프텐산칼슘이라고 칭한다. 나프텐산칼슘은 통상적인 탈염공정 중에 원유로부터 제거되지 않는다. 대량의 나프텐산칼슘을 포함하는 원유 타입의 예는, Shengli No.2와 같은 중국산 원유; 서아프리카산 DOBA; 북해산 Gryphon and Harding 원유; 미국의 서해안산 SJV가 있다.

[0004] 정유공장에서, 원유의 탈염공정은 수년 동안 실시되어 왔다. 원유는 칼슘,아연, 실리콘, 니켈, 나트륨, 칼륨 및 그 밖에 다른 금속을 포함하는 많은 공급원에 의해 일반적으로 오염된다.

[0005] 탈염공정은 이러한 화합물 및 다른 무기 물질을 제거하기 위한 추가 처리공정에 앞서 필요한데, 상기 화합물 및 다른 무기 물질은 제거하지 않으면 화합물 및 다른 무기 물질들이 하부스트림 열교환기 설비에서 침전(deposi

t)과 오염을 일으킬 것이고 및/또는 원유 처리공정 설비에 해로운 부식성 염을 형성할 것이다. 게다가, 이들 금속들은 하부스트림 정제 장치에서 사용되는 촉매에 대해 독으로서 작용할 수 있다. 효과적인 원유 탈염공정은 원유장치 및 하부스트림 조작에 미치는 이러한 오염물의 효과를 최소화하는데 도움을 줄 수 있다. 적당한 탈염기 조작은 정제업자에 다음의 이익을 제공한다:

[0006] (a) 감소된 원유 장치 부식

[0007] (b) 감소된 원유 예열 시스템 오염

[0008] (c) 감소된 증류탑 손상 가능성

[0009] (d) 감소된 에너지 비용

[0010] (e) 감소된 하부스트림 처리 및 생성물 오염

[0011] 탈염공정은 약 5%의 관련 세척수가 혼합 밸브를 사용하여 오일에 분산되는 다른 에멀젼을 생성함으로써, 원유를 동반하는 물의 천연 에멀젼을 분해하는 것이다. 에멀젼 혼합물은 병렬의 전기적으로 대전된 플레이트들을 포함하는 탈염장치(desalter) 용기로 인도된다. 이러한 배열 하에서, 오일 및 물 에멀젼은 적용된 전기장에 노출된다. 에멀젼 내의 각각의 물 액적(droplet)에서는 유도 쌍극자가 형성되어 물 액적의 정전기 인력을 일으키고 점점 더 큰 액적으로 물 액적의 병합(coalescence)을 일으킨다. 결국, 에멀젼은 2개의 분리 상들-오일상(oil phase)(상부 층) 및 수상(water phsase)(하부 층)으로 분해된다. 탈염된 원유 및 배출수(effluent water)의 스트림들은 탈염장치로부터 각각 배출된다.

[0012] 전체 탈염공정은 회분식 공정과 대조적으로 연속 스트림식이다. 일반적으로, 오일/물 에멀젼을 분해하는데 도움을 주기 위하여, 정전기적 병합을 사용하는 것 이외에도 화학적 첨가제가 혼합 밸브 전에 주입된다. 이러한 첨가제는 오일/물 계면 장력을 낮춤으로써 효과적으로 작은 물 액적이 더 용이하게 병합할 수 있게 한다.

[0013] 높은 퍼센트의 미립자 고체들을 포함하는 원유는 탈염공정을 복잡하게 할 수 있다. 미립자 고체들은, 본래, 수상(water phase)으로 이동하는 것을 선호할 것이다. 그러나, 현장에서의 원유에는 많은 고체들이 치밀한(tight) 유중수(water-in-oil) 에멀젼으로 존재한다. 즉, 원유에 있는 높은 농도의 오일-습윤된(oil-wetted) 고체들은 분해하기 어려운 오일과 물의 치밀한 에멀젼들을 형성하는데 도움을 줄 수 있다. 이러한 치밀한 에멀젼들은 흔히 "래그(rag)"로 일컬어지고, 분리된 오일상과 수상 사이에 층으로 존재할 수 있다. 탈염장치 용기 안쪽의 래그 층(rag layer)은 래그 층의 일부가 부주의하게 수상과 함께 배출될 정도로 성장할 수 있다. 이것은 래그 층이 여전히 분해되지 않은 에멀젼화 오일을 높은 퍼센트로 포함하기 때문에 폐수 처리 공장설비에서 문제가 된다.

[0014] 원유 탈염공정 동안 발견되는 많은 고체들은 일반적으로 산화철, 황화철, 모래, 점토 및 인-함유 화합물 등등과 같은 미립자들로 이루어져 있다. 바람직하게 제거되는 다른 금속들은 반드시 제한되지 않으나, 칼슘, 아연, 실리콘, 니켈, 나트륨, 칼륨 등등을 포함하고, 전형적으로 다수의 이들 금속들이 존재한다. 일부 물질들은 가용성 형태로 존재할 수 있고, 일부는 가용성이 되는 반응 또는 중화반응과 같은 반응을 통한 변형이 필요할 수 있다. 금속은 무기 또는 유기 형태로 존재할 수 있다. 인과 다른 오염물들은 탈염장치 조작을 복잡하게 하는 것에 더하여, 특히 추가 하부스트림 처리공정에서 문제가 된다. 추가 하부스트림 처리공정에는 코크스화 조작(coking operation)이 포함되며, 처리된 탄화수소에 남아있는 철과 다른 금속들이 저급의 코크스를 산출하기 때문이다. 탄화수소 처리공정 단계 초기에 원유로부터 금속을 제거하는 단계는 부식과 오염 처리 문제들을 제한하는데 바람직할 뿐만 아니라 고품질의 코크스를 최후에 산출하는데 바람직하다.

[0015] 전체 오염물 수준을 감소시키기 위하여 수개의 처리 방법들이 이루어졌고, 처리 방법들 모두는 탈염장치에서 오염물을 제거하는 것에 중점을 둔다. 일반적으로, 탈염장치는 염화나트륨 또는 염화칼륨과 같은 수용성 무기염만을 제거한다.

[0016] 칼슘과 같은 염기성 금속은 원유에 존재하는 경우, 가열기와 열교환기를 오염에 이르게 할 수 있고, 원유 처리공정에 사용된 촉매를 피독시킬 수 있다. 일반적으로 염들이 오일-캡슐화된 수상에서 염화물과 같은 무기염들로서 존재하는 경우에, 부식성 무기산을 방출하기 위해 염들을 가수분해할 수 있다. 정제 탈염장치는 관례적으로 이러한 염들을 제거한다. 그러나, 나프텐산염(naphthenate) 및 페놀염(phenolate)과 같은 유용성(oil-soluble) 금속염들은 종래의 탈염공정에 의해 제거되지 않는다. 따라서, 유용성의, 염기성 금속이 풍부한 원유는 이러한 금속들을 낮은 수준으로 갖는 원유보다 유용하지 않다. 금속 이온 제거를 위한 공정은 이러한 원유의 가치를 증가시킬 수 있다.

[0017] 몇 개의, 그러나 점점 중요해지는 석유 원유 공급원료들, 잔여물들 및 이들로부터 유도된 탈아스팔트 오일은, 종래의 정제 기술을 사용하여 처리하는 것이 가능한 경우, 공급원료들, 잔여물들 및 탈아스팔트 오일들을 종래 기술로 처리하기 어려운 상태가 되게 하는 수준의 칼슘 또는 철을 포함한다. 특정한 문제들을 일으키는 금속 오염물은 논포르피린(nonporphyrin) 형태인, 유기금속적 결합 화합물이다. 이러한 화학종들은 원유와 접촉하게 되는 재생수(recovery water)에 용해된 칼슘 또는 자연적으로 발생한 칼슘 착화합물에 기인한다. 특히 확인된 칼슘 화합물 중 하나의 가능한 부류(class)는 각각의 나프텐산염 및 이들의 동족 계열이다. 이들 유기금속 화합물들은 통상의 탈염공정에 의해 공급원료에서 분리되지 않고, 종래의 정제 기술에서 이들 화합물들은 수소처리 촉매의 매우 급속한 불활성화를 일으킬 수 있다. 바람직하지 않은 고수준의 칼슘 화합물을 나타내는 공급원료의 예들은 Shengli No. 2와 같은 중국산 원유; 서아프리카산 DOBA; 북해산 Gryphon and Harding 원유; 및 미국 서해안산 SJV이다.

[0018] 미국 특허 출원 제 20050241996호는 탄화수소 공급원료에서 금속 이온을 제거하기 위해 폴리(아크릴산) 유도체들(즉, 고분자들)만을 사용하는 것을 기술한다. 상기 특허가 16개의 대표적인 비이온성 수용성 단량체들, 27개의 대표적인 음이온성 단량체들 및 30개의 양이온성 단량체들을 목록에 열거했을지라도(여기서, 음이온성 단량체들의 목록은 말레산 및 푸마르산을 포함함), 이 특허에서 절대적 제안 또는 개시는 없으며, 임의의 이들 단량체들은 탄화수소 공급원료로부터 금속 이온들 제거하는데 독립적으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 상기 특허에는, 오직 하나 이상의 수용성 폴리(아크릴산) 유도체들의 수용액의 사용, 즉 상기 미국 특허 출원의 목적을 위한 고분자들의 사용을 주장한다.

[0019] 산의 단량체와 반응하여 고분자 형태로 산의 단량체의 유도체들을 형성하는데 촉매가 사용되는 것이 필요함은 당업자들에게 공지이다. 이러한 촉매의 사용은 공정에서 사용된 화학물질, 설비 및 관련된 시간과 그 밖에 다른 요소들로 인하여 공정 비용을 추가시킨다.

[0020] 게다가, 미국 특허 출원 제 20050241996호의 폴리(아크릴산) 유도체가 사용되면(즉, ACUMER-1000이 사용되면), 중질 침전이 일어나고, 침전이 처리공정 설비를 오염시킬 수 있음이 본 발명의 발명자에 의해 관찰된다. 이것은 본 명세서의 표 6,실험 번호 1에 제공된 데이터로부터 명백하다. 또한 이러한 침전을 방지하기 위하여, 보다 많은 투여량의 첨가제가 필요하다. 많은 투여량은 고비용에 이르게 할 것이다. 침전하려는 성향을 갖는 첨가제를 사용하는 것의 다른 단점은 가령 원유 탈염장치와 같은 당해 분야의 설비에서 원하는 수준으로 투여량을 제어하는 것이 어려울 것이고, 따라서 첨가제가 항상 과도하게 사용되어야만 한다는 것이다.

[0021] 미국 특허 출원 제 2005/0241997 A1호는 정제 탈염공정에서 인 화합물 제거를 증진시키는데 유용한 서로 다른 첨가제들을 기술한다. 반응성 인 종(reactive phosphorus species)은 수용성 하이드록시산을 포함하는 조성물을 사용하여 에멀젼 파괴 공정에서 제거되거나 또는 탄화수소 상에서 수상(water phase)으로 이동될 수 있다. 적절한 수용성 하이드록시산은 반드시 제한되지 않지만, 글리콜산, 글루콘산, C2-C4 알파-하이드록시산, 폴리하이드록시 카르복실산, 티오글리콜산, 클로로아세트산, 상기 하이드록시산의 고분자 형태, 폴리-글리콜 에스테르, 글리콜레이트 에테르 및 이러한 하이드록시산의 암모늄염 및 알칼리 금속염, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 조성물은 선택적으로 탈염장치 세척수의 pH를 감소시키는 무기산을 포함할 수 있다. 용매는 선택적으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 미국 특허출원은 수성 상(aqueous phase) 속에 탄화수소상 언더캐리(undercarry)를 거의 혹은 전혀 함유하지 않고 수성상 속으로 반응성 인 화학종을 이동시키는 것을 허용한다. 이 조성물은 특히 원유 에멀젼을 처리하는데 그리고 원유 에멀젼으로부터 칼슘과 다른 금속을 제거하는데 유용하다.

[0022] 미국 특허 출원 제 2005/0241997 A1호는 탄화수소 공급원료로부터 반응성 인 종 및 칼슘 및 다른 금속들을 제거하기 위한 첨가제 화합물로서 글리콜산과 같은 하이드록실 모노-카르복실산 및 글루콘산과 같은 그의 폴리하이드록시 유도체만을 사용하는 것을 개시한다. 그러나, 탄화수소 공급원료에서의 나프텐산칼슘으로부터 칼슘을 제거하기 위하여 본 발명자에 의해 실시된 실험에서 나타난 바와 같이, 첨가제 화합물로서 이들 산들 및 유도체들을 사용하는 것의 단점은 산이 칼슘에 대해 2:1 몰비로 사용되기 때문에 이들 산들이 첨가제 화합물로서 많은 투여량을 필요로 한다는 것이다. 글루콘산이 본 발명자에 의해 첨가제 화합물로서 사용되었던 경우, 동일한 몰비, 즉, 2:1로 매우 높은 투여량의 글루콘산이 필요하다.

[0023] 광범위한 실험 후에, 본원 발명의 발명자는 놀랍게도 모노메틸 말레이트, 모노메틸옥실레이트, 디메틸 말레이트와 같은 다양한 디카르복실산의 에스테르와 시트르산과 같은 트리카르복실산의 에스테르 및 폴리카르복실산의 에스테르의 사용이 탄화수소 공급원료로부터 칼슘과 철과 같은 금속을 제거하는데 매우 효과적이다라는 것을 발견하였다. 선행기술은 이러한 목적을 위해 상기 언급된 에스테르를 사용하는 것을 전혀 개시하지 않았다. 또한 본원발명의 발명자는 놀랍게도 카르복실산의 모든 에스테르 중 오직 일부만이 칼슘염의 침전을 일으키지 않는다

는 것을 발견하였다. 예를 들면 말레산의 에스테르는 어떤 침전도 일으키지 않는다.

[0024] 따라서, 카르복실산의 사용이 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 유용하다는 것은 선행기술에서 언급하고 있으나, 본원발명의 발명자가 놀랍게도 카르복실산의 에스테르를 사용하는 것이 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 유용하다는 것을 발견하였다.

[0025] 상기 관점에서, 원유를 포함하는 탄화수소 공급원료로부터 금속 오염물, 특히 칼슘의 효과적인 제거를 위한 새로운 방법을 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 따라서, 본 발명의 목적 및 장점은 아래 기재한다. 본 발명의 목적은 더 적은 투여량의 화학적 복합물을 사용하여 효율이 증가된 경제적인 방법을 제공하고, 또한, 참신한 발명, 즉 칼슘제거를 위한 첨가제를 제공하는 것이다.

[0027] 본 발명의 또 하나의 목적은 임의의 카르복실산 에스테르를 이용하여 탄화수소상 또는 수상에 있는 칼슘염의 침전을 막기 위한 효율적인 방법을 제시하는 것과 오염과 부패를 방지하고, 칼슘염을 제거하기 위한 첨가제와 같은 참신한 발명을 제시하는 것이다.

[0028] 본 발명의 또 다른 목적 및 장점은 발명의 상세한 설명을 통해 명백해질 것이다.

과제의 해결 수단

[0029] 본 발명은 카르복실산 에스테르를 이용한 탄화수소 공급원료에서의 금속 제거 방법과, 동일한 목적을 위한 첨가제를 제공한다. 여기서, 칼슘과 나프텐산칼슘과 같은 금속 및 이의 염을 포함하는 원유와 같은 탄화수소 스트림은 말레산, 무수말레산, 또는 푸마르산과 같은 3개의 카르복실산의 임의의 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 모노 및/또는 디에스테르 또는 상기 에스테르의 적절한 혼합물, 또는 임의의 상기 에스테르와 상기 3개의 산 중 임의의 산과의 적절한 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 화학적 화합물을 포함하는 비-침전성, 비-오염성 첨가제의 수용성 추출용액의 효과적인 금속 - 제거량과 혼합되어, 탄화수소성 상(hydrocarbonous phase)과 금속 이온을 포함한 수성 상(aqueous phase)을 형성할 수 있으며, 그리고 수성 상(aqueous phase)을 분류한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 첨가제의 에스테르로서의 본 모습은 액체이나, 그에 상응하는 에스테르로부터의 각각의 산(acids)은 고체이다. 일반적으로, 산은 물에서의 용해도가 높지 않다. 물에서 산 용액을 제조할 때마다, 찬 상태에서 얼으므로, 높은 유동점을 가진다. 얼은 상태에서는 펌핑(pumping)이 가능하지 않고, 이것은 심각한 취급 문제들을 제기한다. 많은 경우에, 난방 시설은 저장 장소에서 이용할 수 없다. 더욱이, 난방은 말레산을 위한 바람직한 선택이 아니다. 말레산 수용액이 45℃ 이상의 온도에 노출되었을 때, 물에서 매우 낮은 용해도의 푸르마산으로 변환되는 것으로 알려져 있다. 저장소에서, 45℃ 이하의 온도를 유지하는 것 또한 힘들다. 왜냐하면, 일반적으로 스트림은 난방원으로 사용되며, 이것은 100℃의 온도를 가질 것이다. 이런 낮은 용해도 때문에, 푸르마산은 침전되며 파이프 관을 막는다.

[0031] 본 발명의 에스테르 첨가물들은 -27℃ 내에선 얼지 않는다. 그러므로 난방에 의지하지 않고, 차가운 상태에서 사용될 수 있다.

[0032] 본 발명의 에스테르 첨가물들의 칼슘 제거-효과는 칼슘 제거를 위해 상응하는 산을 사용함으로써 얻은 결과물과 비교해도 손색이 없다.

[0033] 다른 상응하는 산이 탄화수소 공급원료 스트림에 녹을 수 없는 데에 반하여, 본 발명의 에스테르 첨가물들은 탄화수소 공급원료 스트림에 녹을 수 있다. 그러므로 본 발명의 첨가물을 수용액에 사용하는 대신에, 탄화수소를 포함한 용액에 사용할 수 있다. 이 탄화수소 용액은 탈염장치의 탄화수소 공급원료에 주입시킬 수 있다.

[0034] 본 발명의 에스테르 첨가물들은 탄화수소에 용해될 수 있으므로, 저장소에 있는 탄화수소 공급원료에 더해질 수 있고, 그로 인해 탄화수소와 첨가물의 접촉시간을 늘리는 이점이 있다.

[0035] 만약 본 발명의 에스테르 첨가물이 저장된 상태로 있는 탄화수소 공급원료에 더해지고, 이후 이것이 원유(crude) 탈염장치에 공급되면, 원유 탈염장치에서 시스템의 pH는 떨어지지 않을 것이고, 그로 인해 산성화가 방

지되어 장비의 부식을 방지한다.

[0036] 액체 상태의 본 발명의 에스테르 첨가물은 임의의 용매 없이 사용될 수 있으며, 즉, 이것은 순수하게 사용될 수 있어 운반비를 절약할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 나프텐산의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 2는 반응 후 유기층(오븐건조) 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 3은 반응 후 유기층 (톨루엔(오븐건조)에 용해되어 있는 나프텐산칼슘)의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 4는 메탄올 및 물에 용해되어 있는 건조 무수말레산의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 5는 말레산의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 6은 메탄올에 용해되어 있는 건조 무수말레산의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 7은 나프텐산칼슘의 불완전 가수분해의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 8은 나프텐산칼슘의 부분적인 가수분해의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 9는 나프텐산칼슘의 상당한(substantial) 가수분해의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 10은 나프텐산칼슘의 거의 완전한 가수분해의 일반적인 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 탄화수소 공급원료로부터의 칼슘 제거를 위한 본 발명에 있어서, 말레산, 무수말레산, 또는 푸마르산과 같은 3개의 산의 임의의 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 모노 및/또는 디에스테르 또는 상기 에스테르의 적절한 조합, 또는 임의의 상기 에스테르와 상기 3개의 산 중 임의의 산과의 적절한 조합으로 구성된 그룹에서 선택된 하나의 화학적 화합물을 포함하는 비-침전성, 비-오염성 첨가제의 수용성 추출 용액의 효과적인 금속 - 제거 - 함량을 포함하며, 탄화수소성 상(hydrocarbonous phase)과 금속 이온을 포함하는 수성 상(aqueous phase)을 형성할 수 있게 하는 첨가제가 사용된다. 본 발명에 따르면, 이러한 에스테르는 탄화수소성 상으로부터, 특히 탄화수소 내에 존재하는 나프텐산칼슘으로부터 칼슘을 효율적으로 제거하기 위하여 이용된다.

[0039] 본 발명의 가장 바람직한 구체예에 따르면, 탄화수소 공급원료로부터의 칼슘제거 방법은 다음의 단계를 포함한다.

[0040] (a) 원유의 탈염장치 내에서, 본 발명의 첨가제를 금속 및 나프텐산칼슘과 같은 금속염을 포함하는 탄화수소 공급원료 스트림과 혼합하는 단계. 여기서, 첨가제란 상술한 에스테르 및 이러한 에스테르의 적절한 혼합물 중 하나의 임의 화합물을 말하며, 순수(neat)한 형태 또는 수용액 형태, 또는 탄화수소와 함께 용해된 용액 형태이다;

[0041] (b) 상술한 첨가제와 탄화수소 공급원료 사이에 화학 반응을 일으키는 단계;

[0042] (c) 두 개의 상, 즉 수성 상과 탄화수소 상을 형성하게 하는 단계;

[0043] (d) 단계 (c)의 두 개의 상을 분류 또는 그들의 분류를 가능하게 하는 단계;

[0044] 실시예들은 본 발명의 구체예의 적용을 설명하기 위해 서술된 것이며, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0045] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 탄화수소 공급원료로부터의 칼슘 제거방법은 다음의 단계를 포함한다.

[0046] (a) 원유의 탈염장치 내에서, 본 발명의 첨가제를 금속 및 나프텐산칼슘과 같은 금속염을 포함하는 탄화수소 공급원료 스트림과 혼합하는 단계. 여기서, 첨가제란 상술한 에스테르 및 이러한 에스테르의 적절한 혼합물 중 하나의 임의 화합물을 말하며, 순수(neat)한 형태 또는 수용액 형태, 또는 탄화수소와 함께 용해된 용액 형태이다;

[0047] (b) 상술한 첨가제와 탄화수소 공급원료 사이에 화학 반응을 일으키는 단계;

[0048] (c) 탈염장치로 반응 혼합물을 공급하는 단계;

[0049] (d) 탈염장치 안에서, 두 개의 상, 즉 수성 상과 탄화수소 상을 형성하게 하는 단계;

[0050] (e) 단계 (d)의 두 개의 상을 분류 또는 그들의 분류를 가능하게 하는 단계;

[0051] 이러한 두 개의 상, 즉, 수성 상과 원유 또는 탄화수소 상은 분류되거나 또는 분류되도록 허용된다. 결과적으로, 금속 오염물을 포함하는 수용액이 제거되고, 그에 의해 탄화수소 공급물로부터 이미 제거된 금속들을 갖는 탄화수소 공급물을 생성한 후에, 다른 탄화수소 공급물과 동일한 방법으로 취급할 수 있고, 종래의 수소공정(hydroprocessing) 기술에 의해 처리될 수 있다.

[0052] 물리적 분리 공정은 통상적으로 종래의 원유 탈염장치에서 수행되는 것이며, 이것은 석유 원유가 수소 처리되기 전에 석유 원유를 탈염시키기 위해 일반적으로 사용되는 가장 바람직한 구현이라고 생각된다. 그러나 이러한 분리는 임의의 분리 공정에 의해 수행되는 것이고, 역류 추출(countercurrent extraction)을 포함한다.

[0053] 혼합 작업 동안 추출 수용액과 탄화수소성 공급물 사이의 접촉 시간은 중요하고, 수초 이하 내지 약 6시간 사이에서 변한다. 바람직한 접촉 시간은 약 5초 내지 약 2시간이다.

[0054] 칼슘 추출 과정은 약 27℃인 상온과 160℃사이의 임의의 온도, 더욱 바람직하게는 100℃에서 140℃, 또는 임의의 탈염기의 작업 온도에서 작업될 수 있다. 바람직하게는, 상기 단계 (a)에서 언급된 화학적 화합물들은 세척수와 주입 원유를 혼합하기 전에 탈염장치 세척수에 주입된다. 그 다음에 이러한 혼합물은 고전단 밸브 (high shear valve)를 관통하여 원유와 물의 접촉을 통해 얻는다. 이러한 공정은 "탈염공정"으로 불리고, 글자 그대로 오일에서 수용성 염화염을 제거하는 공정이다. 염화염은 주입 원유에서 발견된 물 때문에 존재한다. 본질적으로, 염 농도는 세척수의 첨가에 의해 희석된다. 세척수는 항유화제로 처리되어 오일/물 분리를 돕는다. 탈염장치로부터의 오일 배출물과 함께 남아있는 물은 저염값을 가질 것이다. 탈염장치의 온도는 전형적으로 약 93℃ 내지 약 163℃의 범위이다.

[0055] 탈염장치에서 칼슘과 같은 금속을 제거하기 위하여, 상기 단계 (a)에서 언급된 화학적 화합물은 연속적으로 세척수에 첨가된다. 오일과 물의 격렬한 혼합으로, 이 화학적 화합물의 가수분해 후 생성된 산(acids)은 칼슘을 킬레이트화한다. 칼슘과 함께 형성된 이러한 착화합물은 수용성이므로, 칼슘은 수상을 통하여 제거된다.

[0056] 상기 언급된 화학적 화합물 및 이들의 조합물 각각의 투여량은 일반적으로 탈염장치 세척수의 약 0.001 중량% 내지 5 중량%의 범위이다. 본 발명은 탄화수소 스트림에 있는 금속, 가령 칼슘 또는 나프텐산칼슘과 같은 칼슘의 염들에 대한 몰농도, 부족한 몰농도 또는 과잉 몰농도로 사용될 수 있다.

[0057] 칼슘 제거를 위한 본 발명의 첨가제 사용의 이점들은 이하 자세히 설명되어있다.

[0058] 본 발명의 첨가제의 에스테르로서의 본 모습은 액체이나, 그에 상응하는 에스테르부터의 각각의 산(acids)은 고체이다. 일반적으로, 산은 물에서의 용해도가 높지 않다. 물에서 산 용액을 제조할 때마다, 찬 상태에서 얼기 때문에, 높은 유동점을 가진다. 얼은 상태에서는 펌핑(pumping)이 가능하지 않고, 이것은 심각한 취급 문제들을 제기한다. 많은 경우에, 난방 시설은 저장 장소에서 이용할 수 없다. 더욱이, 난방은 말레산을 위한 바람직한 선택이 아니다. 말레산 수용액이 45℃ 이상의 온도에 노출되었을 때, 물에서 매우 낮은 용해도의 푸마르산으로 변환되는 것으로 알려져 있다. 저장소에서, 45℃ 이하의 온도를 유지하는 것 또한 힘들다. 왜냐하면, 일반적으로 스트림은 난방원으로 사용되며, 이것은 100℃의 온도를 가질 것이다. 이런 낮은 용해도 때문에, 푸마르산은 침전되며 파이프 관을 막는다.

[0059] 본 발명의 에스테르 첨가물들은 -27℃ 내에선 얼지 않는다. 그러므로 난방에 의지하지 않고, 차가운 상태에서 사용될 수 있다.

[0060] 본 발명의 에스테르 첨가물들의 칼슘 제거-효과는 칼슘 제거를 위해 상응하는 산을 사용함으로써 얻은 결과물과 비교해도 손색이 없다.

[0061] 다른 상응하는 산이 탄화수소 공급원료 스트림에 녹을 수 없는 데에 반하여, 본 발명의 에스테르 첨가물들은 탄화수소 공급원료 스트림에 녹을 수 있다. 그러므로 본 발명의 첨가물을 수용액에 사용하는 대신에, 탄화수소를 포함한 용액에 사용할 수 있다. 이 탄화수소 용액은 원유 탈염장치의 탄화수소 공급 원료 스트림에 주입시킬 수 있다.

[0062] 본 발명의 에스테르 첨가물들은 탄화수소에 용해될 수 있으므로, 상기 첨가물들은 저장소에 있는 탄화수소 공급

원료에 더해질 수 있고, 그로 인해 탄화수소와 첨가물의 접촉시간을 늘리는 이점이 있다.

[0063] 만약 본 발명의 에스테르 첨가물이 저장된 상태로 있는 탄화수소 공급원료에 더해지고, 이후 이것이 원유(crude) 탈염장치에 공급되면, 원유 탈염장치에서 시스템의 pH는 떨어지지 않을 것이고, 그로 인해 산성화가 방지되어 장비의 부식을 방지한다.

[0064] 액체 상태의 본 발명의 에스테르 첨가물은 임의의 용매 없이 사용될 수 있으며, 즉, 이것은 순수하게 사용될 수 있어 운반비를 절약할 수 있도록 한다.

[0065] 전술한 설명은 다음의 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 수 있으며, 실시예들은 설명의 목적으로 제공되고 발명의 범위를 제한하지 않는다.

[0066] [실시예에 대한 주안점]

[0067] 1. 아래 제공된 각각의 실험에서 사용된, 탄화수소 층에서 2247 ppm의 칼슘량을 갖는, 톨루엔에 녹인 나프텐산칼슘 및 탈염수의 양들의 세부항목들이 표-1에 제공된다.

[0068] 2. 나프텐산칼슘은 나프텐산의 나트륨염(2몰)과 염화칼슘(1몰)의 반응에 의해 제조되었다. 생성물은 염화나트륨을 제거하기 위해 세척되었다. 사용된 나프텐산은 약 226mg KOH/gm의 산가를 가졌다. 생성된 나프텐산칼슘은 약 7.5%의 칼슘을 갖는다. 이것은 톨루엔에 용해되어 약 2247ppm의 칼슘을 제공한다. 나프텐산 및 나프텐산칼슘의 FTIR 스펙트럼은 각각 도 1 및 도 3에 나타나 있다.

[0069] 3. FTIR 스펙트럼 도면들은 오직 실시예 1을 위하여만 제공된다. 다른 실시 예에 대하여는, 관측 결과들만이 표 2에 명시되어 있다.

[0070] 4. 첨가제 화합물에 대한 칼슘의 몰비가 표 10 내지 14에 나타나 있다. 첨가제 화합물의 실제 중량 또한 표 10 내지 14에 언급되어 있다.

[0071] 5. 일반적으로, 각각의 첨가제 화합물에 대한 표 10 내지 14에 제공된 결과는 3번의 실험들의 평균을 나타낸다.

[0072] 6. 표 10 내지 14에 나타난 결과는 그 안에 언급된 추출 시간 및 온도에서 획득한 것이다.

[0073] 7. 일반적으로 수성 상(aqueous phase)에 있는 칼슘 함량은 이온 크로마토그래피법(IC)을 사용하여 측정된다. 그리고 탄화수소 상(hydrocarbon phase) 산가는 0.1 N 노르말농도의 메탄올 KOH용액에 의해 적정 분석함으로써 결정된다.

[0074] 8. 일반적으로, 아래에 제시된 모든 예에서, 나프텐산칼슘과 첨가물의 몰비는 1:1이고, 이러한 예들에 사용된 톨루엔에서의 나프텐산칼슘 용액의 칼슘 용량은 2247 ppm이다.

[0075] 9. 실험에서 사용된 톨루엔에서의 나프텐산칼슘 용액과 첨가물을 포함한 수용액의 자세한 설명

[0076] 발명자에 의해 수행된 실험들에 사용된 톨루엔에서의 나프텐산칼슘 용액과 첨가물을 포함한 수용액의 자세한 설명은 표 1에 제시되어 있다.

표 1

[0077]

일련 번호	사용된 원료명	중량%	중량
1.	탄화수소 층에 포함된 2247ppm의 칼슘량을 갖는 톨루엔에서의 나프텐산칼슘	50%	67 gm
2.	본 발명의 첨가제가 포함된 수용액	50%	67 gm

[0078] 10a. FTIR 데이터-I

[0079] (a) 도 1에 도시된 자연적으로 발생한 유리 나프텐산의 FTIR 스펙트럼은 카르복실산(COOH) 기가 존재하기 때문에 약 1700cm^{-1}에서 특성 피크를 나타낸다. 유리 산의 산가(acid value)는 약 226mg/KOH이다.

[0080] 도 3에서 보여진 바와 같이 나프텐산칼슘(톨루엔-프리)의 FTIR 스펙트럼은 1560cm^{-1}에서 1541cm^{-1}사이의 영역에서 특성 피크를 나타낸다.

[0081] 톨루엔에 녹인 나프텐산칼슘 용액과 본 발명 첨가제의 반응에 의한 변환 단계의 완료 후에, 도 2에서 나타낸 바와 같이, 톨루엔 유리 탄화수소성 상이 약 1698cm^{-1}에서 특성 피크를 보여주며, 이것은 유리 카르복실산기(도 1과 유사)의 존재를 보여주고, 여기서 도 1은 유리 나프텐산에 대한 FTIR을 보여주며, 탄화수소성상에서의 유리 나프텐산과 같은 유리 카르복실산기의 존재를 나타낸다. 반응 후 유기층(오븐건조)에 대한 FTIR을 나타내는 도 2에서, 상기 언급된 영역, 즉 1560cm^{-1}와 1541cm^{-1}사이의 영역 주변에서의 나프텐산칼슘의 피크의 부재는 첨가제가 탄화수소 공급물에 존재하는 나프텐산칼슘으로부터 칼슘을 수성 상으로 추출하는데 매우 효과적인 것을 나타낸다. 건조된(dried) 탄화수소성 층(hydrocarbonous layer)의 산가를 또한 평가하여 표 10 내지 14에 나타내었다. 주목해야 될 점은 나프텐산칼슘으로부터 칼슘을 제거하지 않는 첨가제는 1698cm^{-1}에서 어떠한 피크를 보여주지 않고 또한 비교적 낮은 산가를 보여준다는 점이다.

[0082] 10b. 본 출원의 발명자에 의해 실시된 모든 실험들에 관한 FTIR 데이터는, 나프텐산 칼슘의 존재를 나타내는 상기 언급된 영역, 즉 약 1545cm^{-1}에서의 피크의 존재라는 관점에서, 도 1 내지 10과 표 10 내지 14에 제공된다. 이 피크의 다른 강도들은 나프텐산칼슘에서 유리 나프텐산으로의 변환 정도를 보여 주는데 사용된다. 이러한 다른 강도들과 상응하는 변환 정도는 아래에 제시되어 있다.

표 2

[0083]

	피크의 강도	변환 정도
1.	강함	불충분한 변환
2.	작음	비교적 좋은 변환
3.	희미함	매우 좋은 변환
4.	부존재	가장 좋은 변환

[0084] 11. 칼슘(Ca) 함량 데이터:

[0085] 본 발명의 효과는 반응 후 수성 층에 포함된 칼슘 함량을 측정함으로써 더욱 증명된다. 수성 상에서 제거된 칼슘의 규모는 표 10 내지 14에 나타난다. 칼슘 제거의 효율성 80% 이상인 것을 볼 수 있다. 이것은 탄화수소 공급원료에 존재하는 나프텐산칼슘 안에서의 결합된 칼슘을 완벽히 제거하게 하고, 수성 상으로 이 칼슘을 추출하게 하는 본 발명 첨가제의 높은 효과를 나타내는 또 다른 증거이다.

[0086] 12. 칼슘 제거에 대한 효율성 계산

$$\%\text{효율성} = \frac{(2247)-(\text{수성상에포함된칼슘함량}(ppm\text{단위})}{2247} \times 100$$

[0087]

[0088] 13. 상부 유기상에 대한 효율성 계산

$$\%\text{효율성} = \frac{(226)-(\text{관찰된상부유기상의산가}(mgKOH/gm\text{단위})}{226} \times 100$$

[0089]

[0090] [실시예 1]

[0091] 첨가제 사용을 위한 테스트 방법 및 결과

[0092] 절차: 본 발명의 발명자는 칼슘-제거를 위해 아래와 같은 발명된 첨가제를 사용하였다.

[0093] 1. 디에틸 말레이트(diethyl maleate)

[0094] 2. 디메틸 말레이트(dimethyl maleate)

[0095] 3. 디부틸 말레이트(dibutyl maleate)

[0096] 4. 메틸포르메이트(methyl formate)

[0097] 5. 에틸포르메이트(ethyl formate)

[0098] 6. 에틸아세테이트(ethyl acetate)

[0099] 7. 디메틸 푸마레이트(dimethyl fumerate)

[0100] 8. 디에틸옥살레이트(diethyl oxalate)

[0101] 9. 98% 포름산

[0102] 10. 디옥틸 말레이트(dioctyle maleate)

[0103] 11. 아크릴산

[0104] 12. 메틸 아크릴레이트

[0105] 13. 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)

[0106] 14. 숙신산디메틸(dimethyl succinate)

[0107] 15. 숙신산디에틸(diehtyl succinate)

[0108] 16. 무수말레산+메탄올+물

[0109] 17. 무수말레산+메탄올

[0110] 18. 무수말레산+이소프로필 알코올

[0111] 19. 무수말레산+에탄올

[0112] 20. 무수말레산+수산화나트륨+물

[0113] 본 발명의 각각의 첨가제, 탈염수 및 톨루엔에 용해된 나프텐산칼슘은 스테인레스 스틸 오토클레이브(autoclave)로 채우고, 아래에 제시된 다른 반응 조건에서 반응되었다.

[0114] *표 3*

	온도	반응시간	표 번호
1	130℃	20분	10
2	130℃	10분	11
3	130℃	1분	12
4	115℃	15분	13
5	115℃	1분	14

[0115] 이것은 상온으로 냉각되었고 둥근 바닥 플라스크의 내용물은 분류 깔때기로 부어졌다. 두 개의 분류된 층, 즉 상부의 탄화수소성 층(hydrocarbonous layer)과 하부의 수성 층들은 수집하여 아래 서술하는 바와 같이 분석하였다. 수성 층은 이온 크로마토그래피를 이용하여 칼슘 함량에 대해 분석하였다. 탄화수소성 층(hydrocarbonous layer)은 톨루엔을 제거하기 위해 건조되었고, 건조된 샘플은 상가 논의한 바와 같이 FTIR(Fourier Transform Infrared Spectrometer)을 이용하여 분석하였으며, 표준 KOH 용액으로 적정함으로써 산가를 분석하였다. 결과들은 아래에 자세히 제공되고 표 10 내지 14에 상세하게 제공된다.

[0116] 산가의 하락과 극단적으로 낮은 온도에서의 저장에 의한 고체화의 부재를 보여주는, 본 발명 첨가제의 메탄올 용액 저장에 의한 결과의 자세한 사항을 보여주는 결과는 표 15에서 제공된다.

[0117] [실시예 2]

[0118] 본 발명 첨가제의 메탄올 용액의 준비

[0119] 본 발명의 첨가제 메탄올 용액의 준비에 있어서, 다음 단계가 사용되었다.

[0120] (a) 30gm의 메탄올을 온도계, 교반봉(stirrer rod), 그리고 질소를 위한 흡입구를 갖추고 있는, 깨끗한 4 넥(neck) 둥근 바닥 플라스크(RBF)에 주입하였다.

[0121] (b) 상기 언급한 플라스크에 총 33gm의 무수말레산을 6 로트(lot)로 첨가하였다.

[0122] (c) 혼합물을 깨끗한 용액이 될 때까지 잘 젓는다. 그로 인해 말레산 에스테르의 형성이 완성됨을 알 수 있다.

[0123] (d) 37gm의 물을 그 깨끗한 용액에 넣는다.

[0124] (e) 약 5℃에서 10℃의 발열이 관찰된다.

[0125] (f) 혼합물을 잘 섞는다.

[0126] (g) 혼합물은 225mg KOH/gm인 것으로 밝혀진 산가에 대해 분석되었고, 혼합물의 저장에 따라 산가가 하락하는 것을 관찰하였다. 그 예로, 17일간의 저장 후 산가는 196 mg KOH/gm이고, 일년 동안 저장 후 산가는 145 mg KOH/gm이다.

[0127] (h) 건조 후 얻은 마지막 생성물은 액체 상태인 것으로 밝혀졌다.

[0128] (i) 에스테르의 형성은, 1725cm^{-1}에서 피크의 존재를 보여주는 도 4에 도시된 FTIR에 의해 확인되었다. 도 5에 도시된 순수 말레산의 FTIR 스펙트럼은 도 4와 다르다는 것을 볼 수 있다.

[0129] 본 발명의 이점은 단계 (b)에 언급된 건조 작업 전에, 용액의 유동점은 -30℃ 이하이고, 용액을 -27℃에서 20일간 저장한 이후에도, 물질은 -27℃에서 얼지 않았다는 사실로부터 알 수 있다. 샘플은 1년간 저장된 후 칼슘 제거 효율성을 시험하였다. 결과들은 표 10 내지 14에 나타난 바와 같다. 1년간 저장 후 반응 덩어리(reaction mass)의 산가는 약 145 mg KOH/gm이다.

[0130] 이 실시예의 본 발명 첨가제는 첨가제의 여러 산가에서 칼슘 제거 효율성에 대해 테스트되었다. 전형적으로, 첨가제의 정해진 산가에서의 칼슘 제거 효율성은 표 10 내지 14에 제공된다.

[0131] 상기 단계 (b)에서 언급된 건조 작업 전의 전형적인 조성(composition)은, 가스 크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 3.5% 유리 말레산, 18.64% 디메틸 말레이트, 23% 모노메틸 말레이트, 그리고 나머지는 메탄올과 물을 포함하고 있는 것으로 보였다.

[0132] [실시예 3]

[0133] 메탄올과 무수말레산의 반응

표 4

[0134] 무수말레산과 메탄올의 몰비는 1 : 1.25이다.

product name	분자 중량	몰	중량	중량%
무수말레산	98	1.0	98	71.014
메탄올	32	1.25	40	28.986
	전체 # 사이즈(size)		138	100

[0135] 절차 :

[0136] 무수말레산 1몰을 테프론 날(blade)의 교반봉(stirrer rod), 온도계 포켓, 물 냉각기, 깔때기와 마개를 갖춘, 깨끗한 250ml의 4 넥(neck) RBF에 주입했다. 이렇게 주입된 화합물을 55℃로 가열한 다음, 1.25몰 메탄올을 적상 방식(dropwise)으로 첨가하였다. 메탄올의 첨가 동안, 발열이 관찰되었다. 메탄올 첨가의 완료 후, 온도는 천천히 80℃까지 상승하였고, 2시간 동안 유지되었다. 이 기간의 말미에, 반응 덩어리는 약 27℃의 상온으로 냉각되었다. 반응 혼합물은 수산화칼슘으로 적정함으로써 산가를 얻기 위해 분석되었다. 그리고 샘플 중 소량은 건조되고 FTIR에 의해 분석되었다. FTIR은 에스테르의 형성을 나타내는 1735cm^{-1} 에서의 피크의 존재를 보여준다. GC 분석은 반응 덩어리가 디메틸 말레이트, 모노메틸 말레이트, 그리고 유리 무수말레산의 혼합물인 것을 나타내었다. 그 결과로 생긴 반응 혼합물들의 산가는 아래에 나타내었다.

[0137] 1) TAN (합성후 초기) 약 360.8 mg KOH/gm

[0138] 2) TAN (27일 후) 약 304.25 mg KOH/gm

[0139] 이 샘플은 표 10의 실험 번호 21부터 표 11의 실험 번호 10에서 보여지는 바와 같이, 칼슘 제거 실험을 위해 사용되었다.

[0140] [실시예 4]

[0141] 이소프로필 알코올과 무수말레산의 반응

표 5

[0142] 무수말레산과 IPA의 몰비는 1 :2 이다.

product name	분자(mocular) 중량	몰	중량(gm)	중량(%)
무수말레산	98.06	1.0	98	44.913
IPA	60.1	2.0	120.2	55.087
	전체 # 사이즈		218.2	100

[0143] 절차:

[0144] 무수말레산 1몰을 테프론 날(blade)의 교반봉(stirrer rod), 온도계 포켓, 물 냉각기(water condenser), 깔때기와 마개를 갖는, 깨끗한 250ml 4 넥(neck) RBF에 주입했다. 이렇게 주입된 화합물을 60℃로 가열한 다음, 2몰의 이소프로필 알코올(IPA)을 적상 방식으로 첨가하였다. IPA의 첨가 동안, 발열이 관찰되었다. IPA 첨가의 완료 후, 온도는 천천히 100℃까지 상승되었고, 1시간 동안 유지되었다. 그 기간의 말미에, 반응 덩어리는 약 27℃의 상온으로 냉각되었다. 반응 혼합물은 수산화칼슘으로 적정함으로써 산가를 얻기 위해 분석되었다. 그리고 샘플 중 소량은 건조되고 FTIR에 의해 분석되었다. FTIR은 에스테르의 형성을 나타내는 1735cm^{-1} 에서의 피크의 존재를 나타내었다. GC 분석은 반응 덩어리는 이소프로필알코올의 모노 에스테르와 디 에스테르 및 유리 무수말레산의 혼합물인 것을 나타내었다.

[0145] 반응 혼합물의 산가는 (합성 후 초기) 256.68 mg KOH/gm이었다. 25일 후 반응 혼합물의 산가는 255.3 mg KOH/gm 이었다. 이 샘플은 표 10의 실험 번호 22부터 표 11의 실험 번호 11에서 보여지는 바와 같이 칼슘 제거 실험을 위해 사용되었다.

[0146] [실시예 5]

[0147] 메탄올과 무수말레산의 반응

표 6

[0148] 무수말레산과 메탄올의 몰비는 1 : 6.219이다.

product name	분자(mocular) 중량	몰	중량(gm)	중량(%)
무수말레산	98.06	1.01	99	33.00
IPA	32	6.28	201	67.00
	전체 # 사이즈		300	100

[0149] 절차:

[0150] 6.28몰의 메탄올을 테프론 날(blade)의 교반봉, 온도계 포켓, 물 냉각기, 깔때기와 마개를 갖춘, 깨끗한 500ml 4 넥(neck) RBF에 주입했고 20℃로 냉각시켰다.

[0151] 그리고 나서, 1.01몰의 무수말레산을 RBF로 로트 방식(lotwise manner)으로 첨가하였다. 반응 덩어리의 온도를 18℃와 22℃ 사이로 유지함으로써 이러한 첨가는 실행되었다. 무수말레산 첨가의 완료 후, 20℃에서 2시간 동안 계속 교반하였다. 이후 반응 덩어리는 TAN과 IR 분광학으로 분석되었다. 반응 덩어리는 깨끗하고 무색인 것으로 밝혀졌다. 이 반응 덩어리는 또한 GC로 분석되었고, 모노메틸 말레이트 및 디메틸 말레이트 및 유리 무수말레산의 혼합물인 것으로 밝혀졌다.

[0152] 분석 당시의 화합물의 산가는 219.72 mg KOH/gm이었다. 칼슘 제거 실험들로서 표 10의 실험 번호 20, 표 11의 실험 번호 9, 그리고 표 13과 14의 실험 번호 3을 참조하길 바란다.

[0153] 1년 동안 저장 후의 산가는 40 mg KOH/gm 이었다. 칼슘 제거 실험들로서 표 10의 실험 번호 19, 표 11의 실험

번호 8, 그리고 표 12의 실험 번호 5, 표 13의 실험 번호 3, 그리고 표 14의 실험 번호 2를 참조하길 바란다.

[0154] [실시예 6]

[0155] 에탄올과 무수말레산의 반응

표 7

[0156] 무수말레산과 에탄올의 몰비는 1 : 2이다.

product name	분자(mocular) 중량	몰	주입된 중량(gm)	중량(%)
무수말레산	98.06	1.0	98	51.579
에탄올	46	2.00	92	48.421
	전체 # 사이즈		190	100

[0157] 절차:

[0158] 1몰의 무수말레산은, 테프론 날(blade)의 교반봉(stirrer rod), 온도계 포켓, 물 냉각기, 깔때기와 마개를 갖춘, 깨끗한 250ml 4 넥(neck) RBF에 주입된다. 그리고 나서, 2몰의 에탄올은 적상 방식(dropwise)으로 첨가되고, 여기서 발열이 관찰된다. 에탄올 첨가의 완료 후, 온도는 천천히 40℃까지 상승되고, 2시간 동안 유지되었다. 그 기간의 말미에, 반응 덩어리는 약 27℃의 상온으로 냉각되고, TAN과 IR 분광학을 위해 분석되어졌다. 반응 덩어리는 깨끗하고 무색인 것으로 관찰되어졌다.

[0159] 몇 일간의 저장 후, 산가는 314.2mg KOH/gm인 것으로 밝혀졌다. 15일 후의 산가는 261.75 mg KOH/gm이었다. 이 샘플은 칼슘 제거를 위해 사용되었다. 표 10의 실험 번호 23과 표 11의 실험 번호 12를 참조하길 바란다.

[0160] [실시예 7] (발명된 첨가제가 아님)

[0161] NaOH(수성, aqueous)과 무수말레산의 반응

표 8

[0162] 무수말레산과 NaOH(고체)의 몰비는 1 : 2이다.

product name	분자(molecular) 중량	몰	중량(gm)	중량(%)
무수말레산	98	0.3367	33.0	8.919
NaOH 플레이크(flake)	40	0.6750	27.0	7.297
물(초고순도)	18	17.22	310	83.784
	전체 # 사이즈		370	100

[0163] 절차:

[0164] 발열을 50℃ 이하로 제한하는 동안, 테프론 날(blade)의 교반봉(stirrer rod), 온도계 포켓, 물 냉각기, 깔때기와 마개를 갖춘 중탕기(water bath)에 위치한 깨끗한 250ml 4 넥(neck) RBF에, 0.675 몰의 NaOH를 3.72 몰의 물에 용해시킨다. 무수말레산을 로트 방식(lotwise)으로 첨가한다. 무수말레산 첨가의 완료 후, 반응 덩어리는 고체로 옅은 노란 색을 띤다. 모든 반응 덩어리를 500ml의 비커로 옮기고 이 용액을 깨끗이 하기 위해 13.5 몰의 물을 추가한다. 표 10의 실험 번호 24를 참조하기 바란다. 이것은 무수말레산의 염들은 제거에는 유효하지 않음을 증명한다.

[0165] [무수말레산의 오염 경향에 대한 논의]

[0166] 33% 무수말레산 용액 50gms을 깨끗한 스테인리스 스틸 오토클레이브에 주입하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 교반하면서 130℃로 가열하였다. 이 온도에서 반응 혼합물을 1시간 동안 유지하였다. 상온으로 냉각되는 동안, 이 반응 혼합물이 고체화된 것을 관찰하였다. 유사 실험들은 본 발명의 첨가제, 즉 디메틸 말레이트 단독 그리고

실시예 3과 4에 제시된 두 조성물들을 사용함으로써 수행되었다. 냉각 후, 고체가 형성되지 않은 것이 밝혀졌다.

[0167] 상기 실험들은 명백하게 물 안의 무수말레산 용액이 극단적으로 불안정하다는 것을 증명한다. 실제적 적용에 있어서, 칼슘의 투여량과 첨가제의 투여량의 비율은 정확하게 1:1로 항상 유지될 수 없다. 때때로 첨가제의 농도가 증가할 것이고, 그런 경우에는 반응하지 않은 무수말레산이 시스템을 오염시키는 경향이 있을 것이다.

[0168] 또한 물에 포함된 무수말레산 용액은 매우 열악한 저온 저장 능력을 갖는다. 이것을 액체 상태로 유지하기 위해서, 이것을 일반적으로 스팀을 이용하여 가열해야만 할 것이다. 스팀의 온도는 100℃와 160℃ 사이에서 변화한다. 이 온도에서 이 용액을 연속적으로 노출시키면 물질의 고체화라는 결과를 가져올 것으로 기대된다. 그러므로 첨가제의 특징들을 개선시킬 필요가 있다.

[0169] [표 10과 11에 제시된 결과들에 관한 논의]

[0170] 표 10과 11에 제시된 결과로부터, 무수말레산의 유도체들 중 일부, 즉 디부틸 말레이트와 디옥틸 말레이트와 같은 에스테르 유도체들은 탄화수소 공급원료에 포함된 나프텐산칼슘으로부터 칼슘을 추출하는데 효과적이지 않다고 관찰되었다. 또한, 디부틸 말레이트에 대한, 1:2 비율을 가진 표 10의 실험 번호 3과 4, 그리고 1:3 비율을 가지는 표 11의 실험 번호 4와 5에서도 관찰되었고, 디옥틸 말레이트에 대한 1:1 비율을 가지는 실험 번호 11 및 1:2 몰을 가지는 실험 번호 12에서 관찰되는 이러한 두 에스테르들이 높은 몰비를 가지는 경우, 칼슘 제거에 효과적이지 않다는 것이 관찰되었다. 이러한 현상은, 만약 어떤 사람이 무수말레산의 각 유도체들이 칼슘제거에 효과적이다라고 주장한다면 이러한 주장이 부적절하다는 것을 증명한다. 나프텐산칼슘으로부터의 불충분한 칼슘 추출을 나타내는 1541cm^{-1}에서 1560cm^{-1}의 영역에서의 강한 피크를 보이는 건조된 탄화수소성 층(hydrocarbon layer)을 보여주는 도 7에 도시된 FTIR 스펙트럼들을 참조하기 바란다. FTIR은 또한 반응하지 않은 디부틸 말레이트의 에스테르기에 의한 약 1733cm^{-1}에서의 피크를 보여준다.

[0171] 표 10의 실험 번호 24에 나타난 결과로부터 디소듐 말레이트와 같은 무수말레산의 나트륨염은 탄화수소 공급원료에 포함된 나프텐산칼슘으로부터 칼슘을 추출하는 것에 효과적이지 않다는 것이 관찰된다. 이것은, 만약 어떤 사람이 무수말레산의 각 염이 칼슘 제거에 유용하다고 주장한다면 그것은 적절치 못하다는 것을 보여준다.

[0172] 표 10을 참고하여, 본 발명자는 놀랍게도 본 발명의 첨가제 즉 칼슘 제거를 위한 디메틸 말레이트와 디에틸 말레이트 등의 사용은 칼슘 제거에 매우 높은 효율성을 갖는다는 것을 알아냈다. 반면, 칼슘 제거를 위한 첨가제로서 숙신산을 사용하는 경우, 그 사용이 효과적으로 기능하더라도 숙신산의 메틸 에스테르와 에틸 에스테르는 칼슘 제거에 효과적이지 못하고, 1:1 몰비(실험 번호 16과 17)를 가지는 경우조차 칼슘 제거에 효과적이지 못한다는 것을 알아냈다. 유사하게, 칼슘 제거를 위한 첨가제로서 옥살산 또는 디에틸 옥살레이트(실험 번호 9)를 사용하는 경우, 그 사용이 효과적으로 기능하더라도 디에틸 옥살레이트는 침전 문제를 일으키게 된다.

[0173] 말레산 에스테르는 α,β 불포화 에스테르로 취급될 수 있다. 그러나 본 발명자는 놀랍게도 다른 α,β 불포화 에스테르, 즉 메틸 아크릴레이트(실험 번호 14, 표 10)과 메틸-메트(meth)-아크릴레이트(실험 번호 15, 표 10)는 칼슘 제거에 효과적이지 않음을 밝혀냈다.

[0174] 칼슘 제거를 위한 컴파운드 조성물 사용에 의한 실험 결과에 대한 논의:

[0175] 실시예 2의 첨가제

[0176] (i) 표 10의 실험 번호 18과 표 11의 실험 번호 7에 따라, 실시예 2에서 준비한 대로,모노메틸 말레이트와 디메틸 말레이트 및 말레산의 혼합 조성물을 만드는 무수말레산, 메탄올 및 물의 반응 혼합물은 칼슘 제거를 위한 본 발명의 첨가제로서 사용되었다. 그 첨가제는 1년 동안 저장된 후 사용되었고 테스트 당시 약 145.4 mg KOH/gm의 산가를 보였다. 표 10과 11은, 두 실험이 각각 130℃ 온도, 추출 시간 20분과 10분, 첨가제와 칼슘의 몰비는 1 : 1의 조건으로 실험이 진행되었고, 산가에 의해 측정된 바와 같이 효율성은 각각 97.8%와 90.3%임을 나타낸다. 그러므로 모노메틸 말레이트, 디메틸 말레이트 및 말레산의 혼합 조성물은 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 효과적임을 알 수 있다. 이러한 점은, 유기층의 FTIR 스펙트럼에 의해서도 더욱 증명될 수 있는데, 유기층의 FTIR 스펙트럼에 있어서, 나프텐산칼슘의 낮은 피크의 부존재 함은 완전히 또는 실질적으로 칼슘이 제거되었음을 나타낸다. 합성을 위해 사용된 무수말레산의 양은 몰비 측정을 위해 사용되었다. 실시예 2를 위해, 1.118gms의 용액이 사용되었으며, 이 용액은 반응 무수말레산, 메탄올 및 물의 반응에 의해 준비되었고, 33% 중량의 무수말레산이 합성을 위해 사용되었다. 그러므로 사용된 무수말레산의 양은 0.368 gms가 되었다. 이 값은 칼슘에 대한 칼슘 몰비로 사용된다. 또한 이것은 실시예 2부터 실시예 8까지의 모든 조성물에

적용될 수 있다.

[0177] (ii) 표 10의 실험 번호 23과 표 11의 실험 번호 12에 따라, 실시예 6에서 준비한 대로, 모노에틸 말레이트, 디에틸 말레이트 및 말레산의 혼합 조성물을 만드는 무수말레산과 에탄올의 반응 혼합물은 칼슘 제거를 위한 본 발명의 첨가제로서 사용되었다. 표 10과 11은, 두 실험이 각각 130℃ 온도, 추출 시간 20분과 10분, 첨가제와 칼슘의 몰비는 1 : 1의 조건으로 실험이 진행되었고, 산가에 의해 측정된 바와 같이 효율성은 각각 95.9%와 91.6%임을 나타낸다. 그러므로 모노에틸 말레이트, 디에틸 말레이트 및 말레산의 혼합 조성물은 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 효과적임을 알 수 있다. 또한 이러한 점은 유기층의 FTIR 스펙트럼에 의해서도 더욱 증명될 수 있는데, 유기층의 FTIR 스펙트럼은, 나프텐산칼슘의 낮은 피크의 부재는 완전히 칼슘이 제거되었음을 나타내고, 나프텐산칼슘의 낮은 피크의 존재는 상당히 칼슘이 제거되었음을 나타낸다.

[0178] (iii) 표 10의 실험 번호 22과 표 11의 실험 번호 11에 따라, 실시예 4에서 준비한 대로, 모노이소프로필 말레이트, 디이소프로필 말레이트 및 무수말레산의 혼합 조성물을 만드는 무수말레산과 이소프로필 알코올의 반응 혼합물은 칼슘 제거를 위한 본 발명의 첨가제로서 사용되었다. 표 10과 11은, 두 실험이 각각 130℃ 온도, 추출 시간 20분과 10분, 첨가제와 칼슘의 몰비 1 : 1의 조건으로 실험이 진행되었고, 산가에 의해 측정된 바와 같이 효율성은 각각 92.9%와 87.9%임을 나타낸다. 그러므로 모노이소프로필 말레이트와 디이소프로필 말레이트의 혼합 조성물은 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 효과적임을 알 수 있다. 수성 상(aqueous phase)의 칼슘 함량은 칼슘 제거에 있어서 높은 효율성을 가짐을 나타내며, 그 효율성은 각각 94.8과 93.7이다.

[0179] (iv) 표 13의 실험 번호 4에 따라, 실시예 2와 마찬가지로, 모노메틸 말레이트, 디메틸 말레이트 및 말레산의 혼합 조성물을 만드는 무수말레산 메탄올과 물의 반응 혼합물은 칼슘 제거를 위한 본 발명의 첨가제로서 사용되었다. 표 13은 이 실험이 115℃ 온도, 추출 시간 15분, 첨가제와 칼슘의 몰비 1 : 1의 조건하에서 진행되었고, 산가에 의해 측정된 바와 같이 효율성이 96.1%임을 나타낸다. 그러므로 모노메틸 말레이트, 디메틸 말레이트 및 말레산의 혼합 조성물은 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 효과적임을 알 수 있다.

[0180] (v) 실험 번호 3에 따라, 실시예 5와 마찬가지로, 모노메틸 말레이트와 디메틸 말레이트 혼합 조성물을 만드는 무수말레산과 메탄올의 반응 혼합물은 칼슘 제거를 위한 본 발명의 첨가제로서 사용되었다. 표 13은 이 실험이 115℃ 온도, 추출 시간 15분, 첨가제와 칼슘의 몰비 1 : 1의 조건하에서 진행되었고, 효율성이 86.9%임을 나타낸다. 그러므로 모노메틸 말레이트와 디메틸 말레이트의 혼합 조성물은 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 효과적임을 알 수 있다.

[0181] [100ppm 용액의 pH에 대한 논의]

[0182] 본 발명의 첨가제와 선행기술 첨가제의 1000 ppm(0.1% 용액)의 pH 값의 실험 결과 세부사항을 아래와 같이 제시하였다.

표 9

[0183]

	첨가제	pH
1	디메틸 말레이트(본 발명의 첨가제)	5.6
2	디에틸 말레이트(본 발명의 첨가제)	5.8
3	무수말레산(선행기술 첨가제)	2.2
4	시트르산(선행기술 첨가제)	2.9

[0184] 그러므로 본 발명 첨가제 1000 ppm 농도에 대해, pH 값이 5.6과 5.8임을 확인할 수 있다. 그러므로 이러한 본 발명의 첨가제는 거의 부식이 일어나지 않는 것으로 여겨진다. 이것은 임의의 부식 억제제 사용을 피하게 할 것이고, 이로 인해 큰 경제적 이득을 얻을 수 있게 된다. 상기 언급된 선행 기술의 첨가제는 3 미만일 수 있는 pH 값을 가지며, 이는 매우 산성이 강하여 부식성이 강한 것으로 생각된다.

[0185] [공개된 특허출원 WO 2008/062433에 관한 논의]

[0186] 본 발명자의 국제 공개된 특허출원 WO 2008/062433을 참조하면, 본 발명 첨가제의 발명자는 숙신산, 말산, 주석산, 시트르산, 그리고 중합 형태의 말레산과 같은 칼슘 제거를 위한 선행기술 첨가제로서 사용하였을 때, 각 반응이 상당한 양의 침전물을 생성함을 관찰하였으며, 이러한 침전물은 탈염기, 그리고 탄화수소 공급원료의 처리에서 사용되는 다른 설비를 오염시키는 원인이 됨을 관찰하였다. 여기서 주목해야 할 점은 말산이 무수말레산의 하이드록시 유도체라는 것이다.또한, 숙신산은 무수말레산의 수소화된 유도체로 생각된다.

[0187] 탄화수소 산업에 있어서, 탄화수소 공급원료에 포함된 나프텐산칼슘에서 칼슘을 제거하기 위해 사용되는 첨가제로서 비-침전성이며, 그 결과 비-오염성이고, 또한 비 부식성인 첨가제를 확보하는 것이 필요하다.

[0188] [PCT - 국제출원공보 WO 2008/007847에 대한 논의]

[0189] PCT - 국제출원공보 WO 2008/007847 A1 (International Application No PCT/KR2007/000180, 문서 D1으로 지칭됨)은 7 페이지에 아래와 같이 기재한다.

[0190] " 발명에 따른 칼슘 제거 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다.

[0191] 1) 친수성 화합물인 MA 또는 그 유도체를 칼슘을 포함하는 탄화수소원에 첨가하여 균질한(homogeneous) 혼합물을 준비하는 단계;

[0192] 2) MA 또는 위에서 언급한 유도체 그리고 균일 상(homogeneous phase)에 존재하는 나프텐산칼슘을 금속 치환하도록 하여 디카르복실산 칼슘을 생성하는 단계; 및

[0193] 3) 디카르복실산 칼슘을 탈명하여 제거하는 단계;"

[0194] D1의 발명자는 그의 방법 발명을 설명하기 위해 3가지 예를 제시하였다. 여기서, 말레산(MA)만을 칼슘 제거를 위한 첨가제로서 사용하였다. 문서 D1은 말레산의 임의의 유도체들의 어떠한 적용도 개시하고 있지 않으며, 단일 유도체의 적용조차도 개시하고 있지 않다. 그러나 D1의 발명자에 의해 청구된 발명의 범위는 "말레산의 유도체"를 포함한다.

[0195] D1의 발명자가 유도체의 어떠한 한계도 언급하지 않았기 때문에, 즉 일부 유도체들이 칼슘 제거에 효과적이고, 일부 유도체들은 효과적이지 않음을 언급하지 않았기 때문에, 이는 명백하게, D1의 청구항 1과 같이, 상세한 설명에 나타난 바와 같이 발명자가 모든 MA의 유도체들이 칼슘 제거에 효과적인 것을 전제하고 있음을 암시하고 있다.

[0196] 본 출원의 발명자는 나프텐산칼슘을 포함한 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하기 위해 다른 말레산 에스테르(MA의 유도체), 푸마르산 및 옥살산을 시도하는 광범위한 실험을 행하여 왔다. 그러나 표 10에 나타나 있는 바와 같이 말레산의 부틸 에스테르, 말레산의 옥틸 에스테르 및 디옥틸 말레이트(이것은 말레산의 유도체라고 말할 수 있음)은 칼슘 제거에 효과적이지 않음이 본 출원의 발명자에 의해 밝혀졌다. 효과적인 칼슘 제거를 위해 일반적인 말레산 유도체의 사용을 포함하는 D1 발명의 범위는, 즉 발명자에게 허용된 청구항들에 기재된 임의의 MA 유도체가 용인될 수 없고, 그 범위는 칼슘 제거를 위한 말레산의 사용만으로 제한(MA의 유도체 아님)되어야 한다.

[0197] 그러나 본 출원의 발명자는, 창의적이고 놀랍게도, 광범위한 실험 후, 말레산의 두 유도체, 예를 들면, 디메틸 말레이트와 디에틸 말레이트가 순수한 형태로 사용되었을 때 칼슘 제거에 효과적으로 작용함을 밝혀냈다. 표 10에 나타난 바와 같이, 말레산의 두 유도체는 효율성이 80%와 53%보다 높음을 알 수 있다.

[0198] 유사하게도 본 출원의 발명자는, 창의적이고 놀랍게도, 광범위한 실험 후, 푸마르산의 유도체, 예를 들면, 디메틸 푸마레이트(순수한 형태로 사용되었을 때)가 칼슘 제거를 위해 효과적으로 작용함을 밝혀냈다. 표 10에 나타난 바와 같이, 푸마르산의 유도체는 효율성이 82%보다 높음을 알 수 있다.

[0199] 또한, 본 출원의 발명자는 창의적이고 놀랍게도, 디메틸 말레이트와 디에틸 말레이트의 칼슘 제거에 있어서의 높은 효율성을 보인 것에 더하여, 이러한 두 화합물이 유효하고 바람직한 특징을 보여줌을 밝혔다. 그 특징으로는 그것들의 칼슘염의 비-침전성으로 인한 설비의 비-오염성, 그것들의 매우 낮은 유동점으로 인한 저온 저장 능력, 그것들의 0.1% 수용액의 pH가 비-부식 범위로 여겨지는 5.6에서 6 사이에 있으므로 인한 비 부식성이다. 이러한 특징은 본 발명의 화합물이 적용되는 동안, 부식 억제제의 사용을 제거하는데 기여할 것이다. 표 9는 참조하기 위해 만들어졌다. 이것은 무수말레산의 pH가 극단적인 부식성을 나타내는 3보다 낮음을 고려해 보았을 때 더 중요한 의미를 가진다.

[0200] 또한, 본 출원의 발명자는, 창의적이고 놀랍게도, 모노메틸 말레이트, 모노에틸 말레이트, 모노메틸 푸마레이트, 그리고 모노에틸 푸마레이트와 같은 4개의 화합물 각각이 탄화수소 공급원료로부터의 효과적인 칼슘 제거제인 것을 밝혀냈다. 게다가 이러한 4개의 화합물은, 또한, 그것들의 칼슘염의 비-침전성으로 인한 설비의 비-오염성과 그것들의 매우 낮은 유동점으로 인한 저온 저장 능력을 보여주었다(표 15).

[0201] 또한 표 10 내지 14에 나타나 있는 바와 같이, 본 출원의 발명자는, 창의적이고 놀랍게도, 광범위한 실험 후 아

래에 나열되어 있는 혼합 조성물들이 칼슘 제거에 있어서 매우 높은 효율성을 제공함을 밝혀냈다.

[0202] 1) 혼합 조성물 A

[0203] 말레산 + 메탄올, 이 두 화합물의 여러 가지 비율

[0204] 2) 혼합 조성물 B

[0205] 말레산 + 메탄올 + 물

[0206] 3) 혼합 조성물 C

[0207] 말레산 + 여러 종류의 알코올 + 물

[0208] 게다가 이러한 혼합 조성물, 즉 A, B 및 C 각각이 비-침전성으로 인한 설비의 비-오염성과 매우 낮은 유동점으로 인한 저온 저장 능력의 특징을 보여준다(표 15).

[0209] 칼슘 제거를 위한 디에스테르 사용의 실험 결과에 관한 논의

[0210] (A) 표 10에서, 디메틸 말레이트, 디에틸 말레이트 그리고 디부틸 말레이트를 칼슘 제거를 위해 사용하여 수행한 실험 결과들의 세부사항을 제공하였고, 이러한 세부사항에 대해 아래 논의하였다.

[0211] (i) 표 10의 실험 번호 2, 표 11의 실험 번호 2와 표 12의 실험 번호 1에 따라, 상기 3개의 실험은 각각 130℃의 온도와 첨가제와 칼슘의 몰비 1:1과 20분, 10분, 1분의 시간을 가지고 진행되었고, 칼슘 제거를 위한 본 발명의 첨가제로서 사용된 디메틸 말레이트는 각각 92%, 76%, 그리고 55%의 효율성을 보여 주었다. 그러므로 디메틸 말레이트는 탄화수소 공급 원료로부터 칼슘을 제거하는데 효과적인 것으로 보인다.

[0212] (ii) 표 10의 실험 번호 1과 표 11의 실험 번호 1에 따라, 이러한 3개의 실험은 각각 130℃의 온도와 첨가제와 칼슘의 몰비 1:1과 20분, 10분의 시간을 가지고 진행되었고, 칼슘 제거를 위한 본 발명의 첨가제로 사용된 디에틸 말레이트는 각각 57.5%와 44.1%의 효율성을 보여 주었다. 그러므로 디에틸 말레이트는 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 효과적인 것으로 보인다. 그러나 표 10의 실험 번호 23과 표 11의 실험 번호 12에 제시된, 실시예 6의 독창적인 화합물의 효율성은 각각 95.9%와 91.6%인 것을 참조하여야 한다. 그러므로 모노에틸 말레이트, 디에틸 말레이트 그리고 말레산 또는 무수말레산은 탁월한 효율성을 제공하는 것으로 보인다.

[0213] (iii) 세 개의 실험 즉 표 10의 실험번호 3 내지 4에 따라, 이러한 2개의 실험은 각각 130℃의 온도에서, 첨가제 대 칼슘의 몰비 1:1 및 1:2로 20분 및 1분의 시간을 가지고 진행되었고, 98%보다 큰 순도의 상업용 원료에서 획득하여 칼슘 제거를 위한 첨가제로서 사용된 디부틸 말레이트는 각각 30.0%와 26.2%의 효율성을 보여주었다. 이것은 명백하게 높은 몰비에서 디부틸 말레이트는 효과적이지 않다는 것을 보여준다.

[0214] 또한, 표 11의 실험 4와 5에 따라, 이러한 2개의 실험은 첨가제와 칼슘의 몰비로 1:2와 1:3을 가지고 130℃에서 10분간 진행되었다. 칼슘 제거를 위해 첨가제로서 사용된 디부틸 말레이트는 각각 22.7%와 23.9%의 효율성을 보여주었다. 그러므로 디부틸 말레이트(말레산의 유도체)는 탄화수소 공급원료로부터 칼슘을 제거하는데 효과적이지 못하다.

[0215] 칼슘 제거 효율성은 건조된 유기층의 산가를 측정함으로써 확인된다. 높은 칼슘 제거 효율성을 위해서는, 산가가 가능한 한 유리산의 산가에 근접해야 한다. 이러한 칼슘 제거 효율성은 상부 유기층의 FTIR 분광학(spectroscopy)에 의해 또한 확인할 수 있으며, 이는 도 1 내지 10에 나타나 있다.

[0216] 상술한 본 발명의 상세한 설명에 제시된 세부사항의 관점에서, 본 발명은 기본적으로 다음과 같은 항목을 포함함이 당업자에게 명백하다.

[0217] 항목 1

[0218] 다음의 단계들을 포함하는, 카르복실산 에스테르를 이용한 탄화수소 공급원료로부터의 금속 제거방법:

[0219] a) 칼슘과 나프텐산칼슘과 같은 금속 및 이의 염을 포함하는 원유와 같은 탄화수소 스트림을, 말레산, 무수말레산, 또는 푸마르산과 같은 3개의 카르복실산의 임의의 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 모노 및/또는 디에스테르 또는 상기 에스테르의 적절한 조합, 또는 임의의 상기 에스테르와 상기 3개의 산 중 임의의 산과의 적절한 조합으로 구성된 그룹에서 선택된 하나의 화학적 화합물을 포함하는 비-침전성, 비-오염성 첨가제의 수성 추출 용액의 효과적인 금속 - 제거 함량과 혼합하여 탄화수소성 상(hydrocarbonous phase)과 금속 이온을 포함한 수

성 상(aqueous phase)을 형성할 수 있는 단계;

[0220] b) 상기 수성 상(aqueous phase)과 상기 5 탄화수소성 상(hydrocarbonous phase)과 같은 2개의 상의 형성을 허용하는 단계, 여기서 상기 수성 상은 상기 첨가제의 칼슘염인 이온성 수용성 금속상 착화합물을 포함하고;

[0221] c) 원유 탈염창치에서 상기 2개의 상들로 스스로 또는 역류 추출(countrtcurrent extraction)과 같은 종래의 분리 처리공정들을 사용하여 분리하거나 또는 분리하게 하는 단계;

[0222] d) 상기 금속산 착화합물을 포함하는, 단계 (c)의 분리된 수성 상을 제거하는 단계;

[0223] e) 하부스트림 탄화수소-처리 기법에 의해 단계 (c)의 분리된 탄화수소성상을 처리하는 단계;

[0224] 여기서 단계 (a)의 혼합 작업 동안 상기된 추출-수용액과 상기된 탄화수소 스트림 간의 접촉 시간은 2초에서 6시간, 바람직하게는 5초에서 2시간 범위 안에 있고, 상기 탈염장치의 온도는 93℃에서 163℃의 범위에 있으며, 상기 화학적 화합물 투여량의 중량%는 탈염장치-세척수의 0.001 중량% 내지 5중량% 범위임.

[0225] 항목 2

[0226] 항목 1에서 기술된 것으로서, 상기 화합물의 상기 탈염장치-세척수로의 주입은 연속적인 탄화수소 공급 원료로부터의 칼슘 제거 방법.

[0227] 항목 3

[0228] 항목 1에서 기술된 것으로서, 항목 1의 단계 (a)의 상기 혼합은 상기 화학적 화합물이 칼슘을 킬레이트화시키기 위하여 격렬하게 수행되는 탄화수소 공급 원료로부터의 칼슘 제거 방법.

[0229] 항목 4

[0230] 항목 1에서 기술된 것으로서, 상기 화학적 화합물은 상기 탄화수소 공급원료에서, 상기 칼슘 또는 나프텐산칼슘과 같은 칼슘의 염과 같은 금속에 대해 몰농도, 부족한 몰농도 또는 과잉 몰농도로 사용되는 탄화수소 공급 원료로부터의 칼슘 제거 방법.

[0231] 항목 5

[0232] 항목 1에서 기술된 것으로서, 상기 첨가제는 순수하게(neat) 또는 용액으로 사용되는 탄화수소 공급 원료로부터의 칼슘 제거 방법.

[0233] 항목 6

[0234] 항목 1에서 기술된 것으로서, 상기 첨가제는 상기 탄화수소 스트림과 혼합하기 전에, 항목 1의 상기 추출 수용액에 첨가되는 탄화수소 공급 원료.

[0235] 항목 7

[0236] 칼슘과 나프텐산칼슘과 같은 금속 및 이의 염을 포함하는 원유와 같은 탄화수소 스트림과 반응하는 동안, 탄화수소성 상(hydrocarbonous phase)과 금속 이온을 포함한 수성 상(aqueous phase)을 형성할 수 있는,

[0237] 말레산, 무수말레산, 또는 푸마르산과 같은 3개의 산의 임의의 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 모노 및/또는 디에스테르 또는 상기 에스테르의 적절한 조합, 또는 임의의 상기 에스테르와 상기 3개의 산 중 임의의 산과의 적절한 조합으로 구성된 그룹에서 선택된 하나의 화학적 화합물을 포함하는 비-침전성, 비-오염성 첨가제의 추출 수용액의 효과적인 금속 제거 함량을 포함하는 카르복실산 에스테르를 이용한 탄화수소 공급원료에서 금속을 제거하기 위한 조성물.

[0238] 항목 8

[0239] 항목 7에서 기술된 것으로서, 상기 조성물은 상기 탄화수소 공급원료에 상기 금속과 이의 염에 대해 몰농도, 부족한 몰농도 또는 과잉 몰농도로 사용되는 조성물.

[0240] 항목 9

[0241] 항목 7에서 기술된 것으로서, 조성물의 산가는 0 mg KOH/gm와 400 mg KOH/gm 사이인 조성물.

[0242] 항목 10

[0243] 항목 7에서 기술된 것으로서, 상기 조성물은 순수하게 또는 용액으로 사용되며, 상기 탈염-세척수로의 상기 조

성물의 주입이 연속적인 조성물.

[0244] 발명은 바람직한 실시예를 참고하여 기술되었으나, 본 발명은 그러한 바람직한 실시예에 제한되어서는 안 된다. 발명의 정신으로부터 벗어나지 않는다면, 상기 기술된 바람직한 실시예의 변형이 가능하다. 그러나 전술한 공정이나 조성물은 오직 설명하기 위한 목적이었으며, 발명의 참신한 특징들은 발명의 범위를 벗어나지 않는다면 다른 형태로 포함될 수 있다.

[0245] 첨가제의 몰비는 일반적으로 1 : 1, 만약 칼슘에 대하여 비율이 1 이상이라면 괄호에 언급하였다. 실시예 2 내지 7의 혼합 조성물을 위해 합성에서 이용된 무수말레산의 중량은 칼슘에 대한 몰비로 계산되어 이용되었다.

표 10

[0246] 반응 조건: 탄화수소층에 2247ppm의 칼슘량을 갖는, 톨루엔에 녹인 약 67~68gm의 나프텐산칼슘 + 약 67~68gm의 탈염수(DM water) + 다양한 수용성 유기산들(첨가제 화합물)은 130℃에서 20분 동안 반응되었다.

실험 번호	생성물	원료와 조성의 세부사항	생성물의 중량(gm)	FTIR에서, 1541cm^{-1}의 존재	산가(MgKOH/gm)	AV에 의한 효율성(%)	수상에서의 Ca(ppm)	Ca에 의한 효율성(%)
1	디에틸 말레이트	Merck	0.648	강한 피크	130.01	57.5	1303	42.4
2	디메틸 말레이트	Merck	0.542	희미한 피크	214.29	94.8	2150	95.6
3	디부틸 말레이트	SD Fine	0.859	강한 피크	67.75	30.0	820	36.4
4	디부틸 말레이트	SD Fine	1.718 (1:2)	강한 피크	59.14	26.2	330	14.7
5	메틸포르메이트	Merck	0.226	강한 피크	138.5	61.3	700	31.1
6	에틸포르메이트	Merck	0.278	강한 피크	125.26	55.4	640	28.5
7	에틸아세테이트	Merck	0.332	강한 피크	76.11	33.6	216	9.6
8	디메틸푸마레이트	Merck	0.542	낮은 피크	186.3	82.4	1790	79.7
9	디에틸옥살레이트	SD Fine	0.550	희미한 피크	204.2	90.35	223	--
10	포름산 98%	SD Fine	0.173	강한 피크	131.1	58.0	605	26.9
11	디옥틸말레이트	Rachana	1.279	강한 피크	41	18.1	340	15.1
12	디옥틸말레이트	Rachana	2.558 (1:2)	강한 피크	33.8	15.0	325	14.5
13	아크릴산	Commercial	0.27	강한 피크	157.3	69.6	1516	67.5
14	메틸아크릴레이트	Spectochrome	0.33	강한 피크	103.59	45.8	1091	48.6
15	메틸메트아크릴레이트	Commercial	0.34	강한 피크	61.3	24.1	521	23.2
16	숙신산디메틸	Lancester	0.550	강한 피크	156.9	69.4	1573	70.0
17	숙신산디에틸	Lancester	0.655	강한 피크	87.04	38.5	786	34.9
18	실시예 2*	MA+MeOH+물 (33/30/37)	1.118	부재	221.0	97.8	2205	98.1
19	실시예 5**	MA+MeOH(33/67)	1.118	부재	217.11	96.1	2218	98.7
20	실시예 5	MA+MEOH (33/67)	1.118	부재	221.0	97.7	2202	98.0
21	실시예 3	MA+MeOH (1:1.25몰)	0.519	희미한 피크	214.42	94.9	2158	96.0
22	실시예 4	MA+IPA (1:2몰)	0.821	낮은 피크	210.0	92.9	2130	94.8
23	실시예 6	MA+에탄올 (1:2 몰)	0.715	부재	216.66	95.9	2237	99.6
24	실시예 7	MA+NaOH+물 (8.919/7.297/83.784)	4.22	강함	63.28	28.0	475	21.1

[0247] 디에틸옥살레이트: 테스트 당시 과량의 침전물. 테스트 당시에 칼슘염의 침전 때문에 효율성을 측정하지

않았다.

[0248] 실시예 2*(1년 저장 후 사용) MA=무수말레산, MeOH=메탄올, IPA=이소프로필 알코올

[0249] 실시예 5**(1년 저장 후 사용)

표 11

[0250] 반응 조건: 탄화수소층에 2247ppm의 칼슘량을 갖는, 톨루엔에 녹인 약 67~68gm의 나프텐산칼슘 + 약 67~68gm의 탈염수(DM water) + 다양한 수용성 유기산들(첨가제 화합물)은 130℃에서 10분 동안 반응되었다.

실험 번호	생성물	원료와 조성물의 세부사항	생성물의 중량(gm)	FTIR에서, 1541cm^{-1}의 존재	산가 (MgKOH/gm)	AV에 의한 효율성(%)	수상에서의 Ca(ppm)	Ca에 의한 효율성(%)
1	디에틸 말레이트	Merck	0.648	강한 피크	99.58	44.1	1470	65.4
2	디메틸 말레이트	Merck	0.542	낮은 피크	195.0	86.2	2103	93.6
3	디부틸 말레이트	SD Fine	0.859	강한 피크	68.37	30.3	650	28.9
4	디부틸 말레이트	SD Fine	1.718 (1:2)	강한 피크	51.4	22.7	400	17.8
5	디부틸 말레이트	SD Fine	2.577 (1:3)	강한 피크	54.0	23.9	405	18.0
6	디메틸푸마레이트	Merck	0.542	낮은 피크	175.68	77.7	1710	76.1
7	실시예 2*	MA+MeOH+물 (33/30/37)	1.118	낮은 피크	204.0	90.3	2130	94.8
8	실시예 5**	MA+MeOH (33/67)	1.118	낮은 피크	202.48	89.6	2148	95.6
9	실시예 5	MA+MEOH (33/67)	1.118	희미한 피크	210.17	93.0	2185	97.2
10	실시예 3	MA+MeOH (1:1.25몰)	0.519	희미한 피크	209.89	92.9	2210	98.4
11	실시예 4	MA+IPA (1:2몰)	0.821	낮은 피크	198.76	87.9	2105	93.7
12	실시예 6	MA+에탄올 (1:2몰)	0.715	낮은 피크	207.0	91.6	2130	94.8

[0251] 실시예 2*(1년 저장 후 사용) MA=무수말레산, MeOH=메탄올, IPA= 이소프로필 알코올

[0252] 실시예 5**(1년 저장 후 사용)

표 12

[0253] 반응 조건: 탄화수소층에 2247ppm의 칼슘량을 갖는, 톨루엔에 녹인 약 67~68gm의 나프텐산칼슘 + 약 67~68gm의 탈염수(DM water) + 다양한 수용성 유기산들(첨가제 화합물)은 130℃에서 1분 동안 반응되었다.

실험 번호	생성물	원료와 조성물의 세부사항	생성물의 중량(gm)	FTIR에서, 1541cm^{-1}의 존재	산가 (MgKOH/gm)	AV에 의한 효율성(%)	수상에서의 Ca(ppm)	Ca에 의한 효율성(%)
1	디메틸 말레이트	Merck	0.542	강한 피크	127.8	56.5	1350	60.0
2	디부틸 말레이트	SD Fine	0.859	강한 피크	49.1	21.7	335	14.9
3	실시예 2*	MA+MeOH+물 (33/30/37)	1.118	낮은 피크	195.01	86.3	1900	84.5
4	디메틸푸마레이트	Merck	0.542	강한 피크	128.9	57	725	32.3
5	실시예 5**	MA+MeOH (33/67)	1.118	강한 피크	145.6	64.4	1585	70.5

[0254] 실시예 2*(1년 저장 후 사용) MA=무수말레산, MeOH=메탄올, IPA= 이소프로필 알코올

[0255] 실시예 5**(1년 저장 후 사용)

표 13

[0256] 반응 조건: 탄화수소층에 2247ppm의 칼슘량을 갖는, 톨루엔에 녹인 약 67~68gm의 나프텐산칼슘 + 약 67~68gm의 탈염수(DM water) + 다양한 수용성 유기산들(첨가제 화합물)은 115℃에서 15분 동안 반응되었다.

실험 번호	생성물	원료와 조성물의 세부사항	생성물의 중량(gm)	FTIR에서, 1541cm-1의 존재	산가 (MgKOH/gm)	AV에 의한 효율성(%)	수상에서의 Ca(ppm)	Ca에 의한 효율성(%)
1	실시예 2*	MA+MeOH+물 (33/30/37)	1.118	낮은 피크	188.7	83.5	1990	88.6
2	실시예 5**	MA+MeOH (33/67)	1.118	낮은 피크	173.0	76.5	1730	77.0
3	실시예 5	MA+MEOH (33/67)	1.118	낮은 피크	196.46	86.9	1980	88.1
4	실시예 2	MA+MeOH+물 (33/30/37)	1.118	부재	222	96	2147	95.5

표 14

[0257] 반응 조건: 탄화수소층에 2247ppm의 칼슘량을 갖는, 톨루엔에 녹인 약 67~68gm의 나프텐산칼슘 + 약 67~68gm의 탈염수(DM water) + 다양한 수용성 유기산들(첨가제 화합물)은 115℃에서 1분 동안 반응되었다.

실험 번호	생성물	원료와 조성물의 세부사항	생성물의 중량(gm)	FTIR에서, 1541cm-1의 존재	산가 (MgKOH/gm)	AV에 의한 효율성(%)	수상에서의 Ca(ppm)	Ca에 의한 효율성(%)
1	실시예 2*	MA+MeOH+물 (33/30/37)	1.118	강한 피크	150.68	66.7	1550	69.0
2	실시예 5**	MA+MeOH (33/67)	1.118	강한 피크	106.2	47.0	1379	61.4
3	실시예 5	MA+MEOH (33/67)	1.118	강한 피크	148.0	65.5	1572	70.0

[0258] 실시예 2*(1년 저장 후 사용) MA=무수말레산, MeOH=메탄올, IPA= 이소프로필 알코올

[0259] 실시예 5**(1년 저장 후 사용)

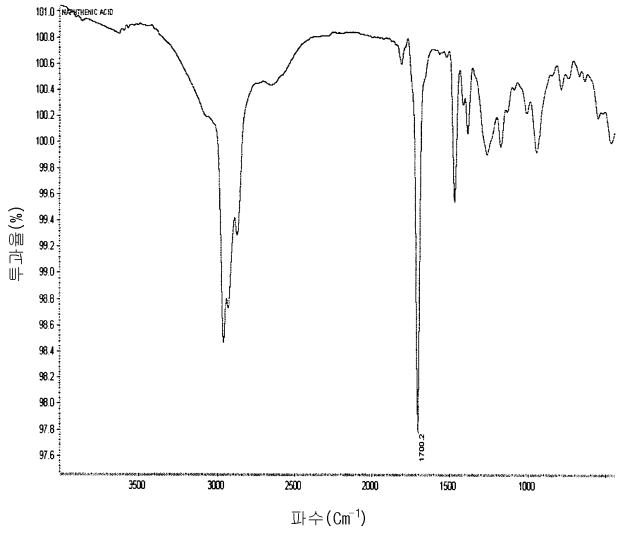
표 15

[0260] -27℃에서, 첨가제의 메탄올 용액의 저장 효과

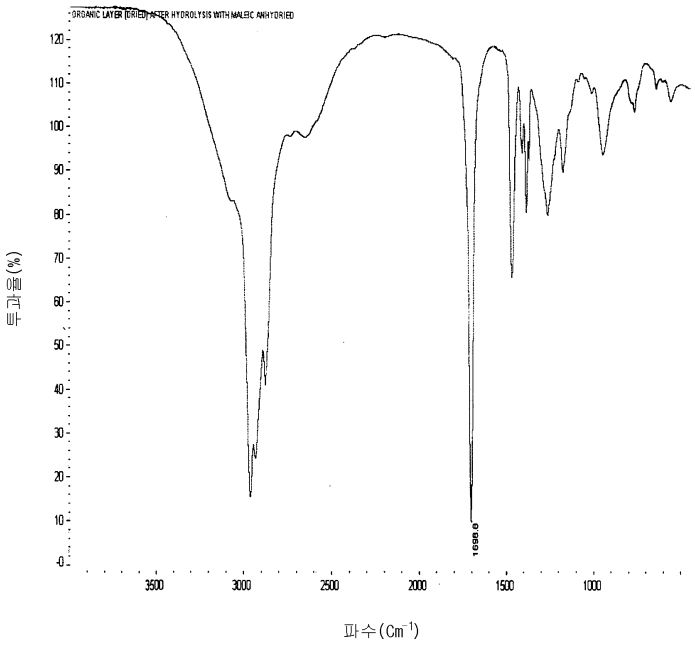
실험번호	생성물	생성물 세부사항	유동점(℃)	6개월 후 -27℃에서의 안정성
1	실시예 2	33%무수말레산+30%MeOH +37%물	<-35	깨끗한 용액
2	실시예 3	33%무수말레산+67%MeOH	<-35	깨끗한 용액
3	선행기술 첨가제	33%무수말레산+67%물	-6	5시간 이내 완전한 고체화
4	선행기술 첨가제	33%옥살산+67%MeOH	--	2일동안 1~2% 고체화

도면

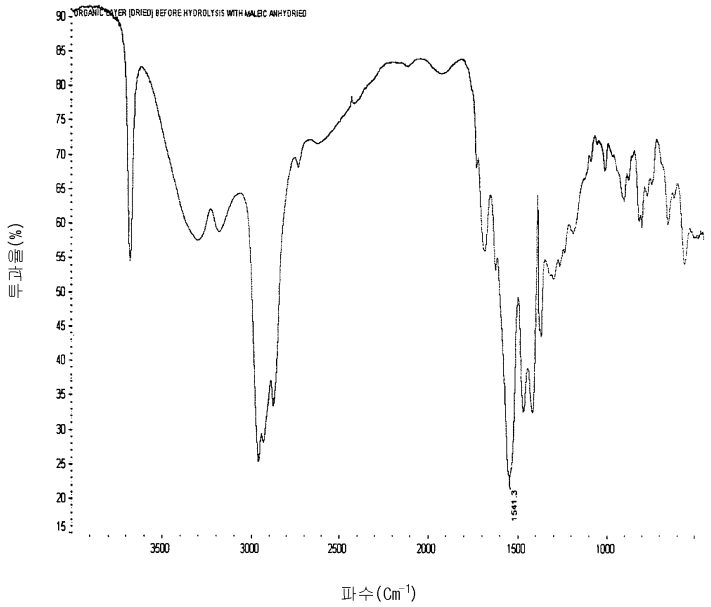
도면1



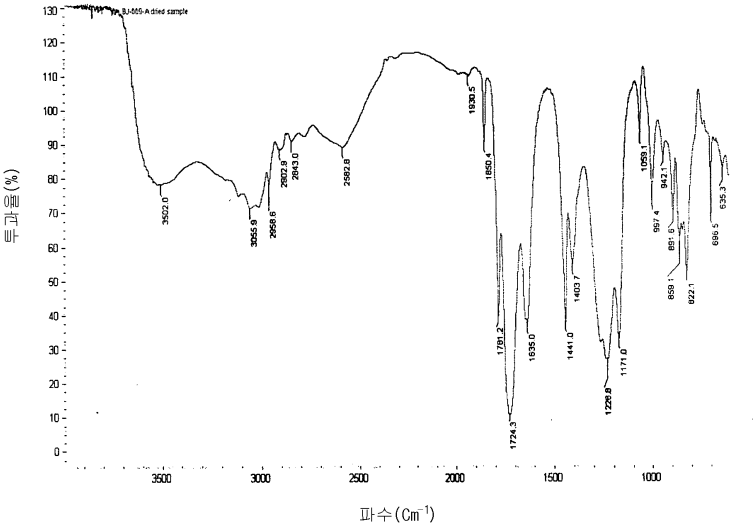
도면2



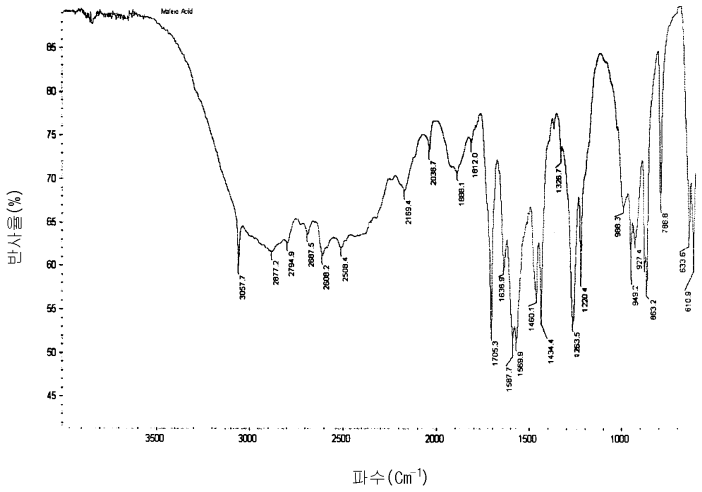
도면3


ORGANIC LAYER (DRIED) BEFORE HYDROLYSIS WITH MALEIC ANHYDRIED
투과율(%)
파수(Cm-1)
1541.3

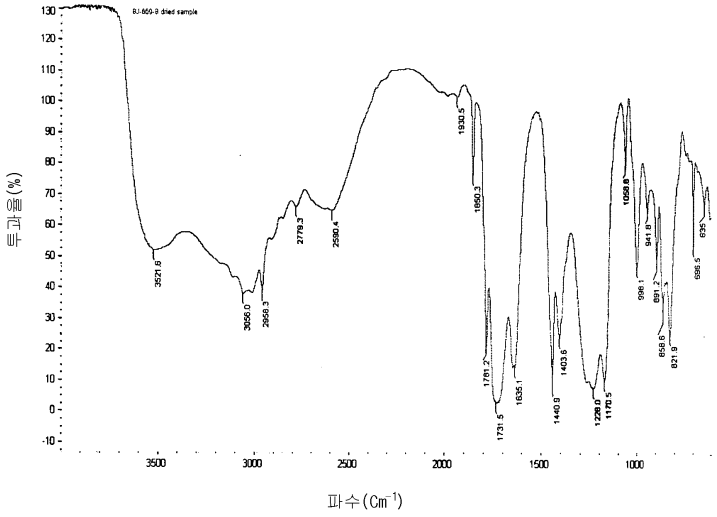
도면4


BJ-665-A dried sample
투과율(%)
파수(Cm-1)
3502.0
3055.9
2958.8
2922.8
2843.0
2592.8
1820.5
1850.4
1791.2
1724.3
1635.0
1441.0
1403.7
1228.8
1171.0
1053.1
997.4
942.1
891.5
859.1
822.1
686.5
635.3

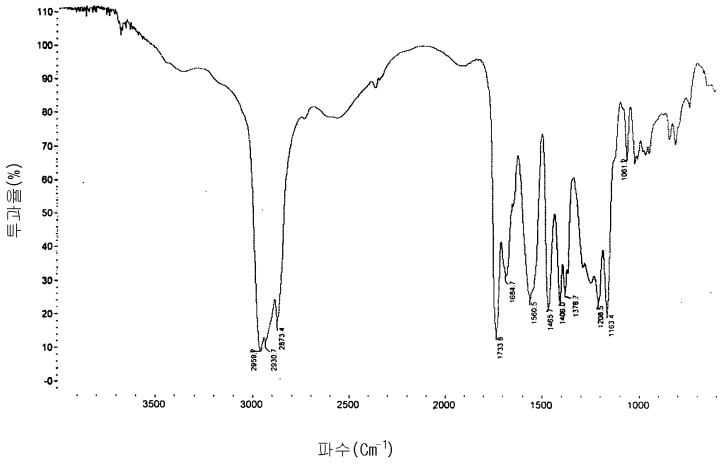
도면5



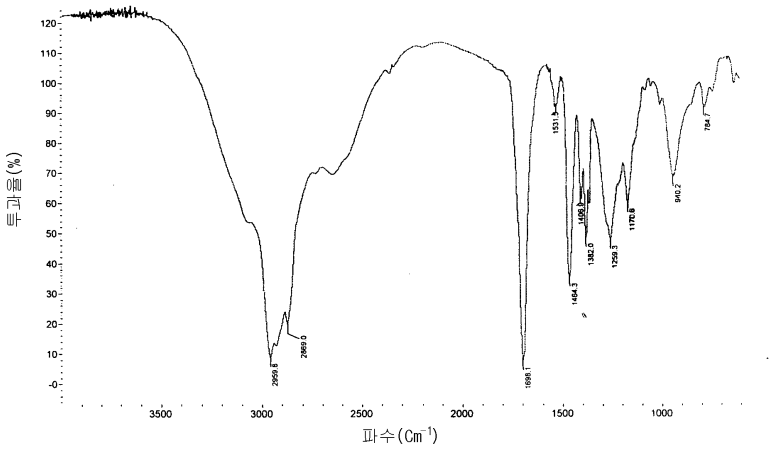
도면6



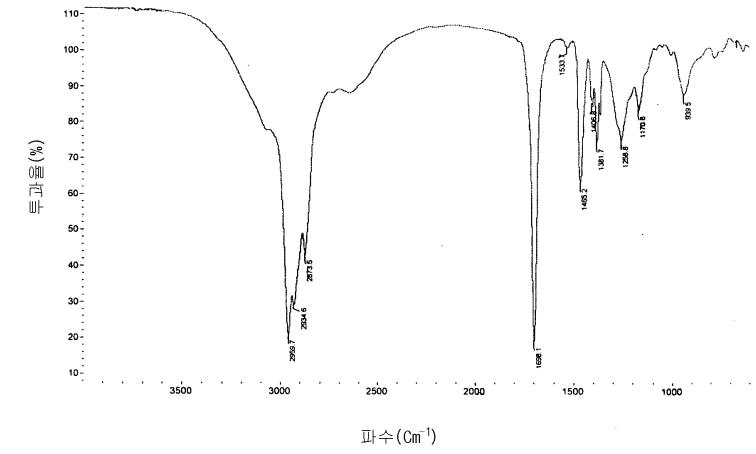
도면7



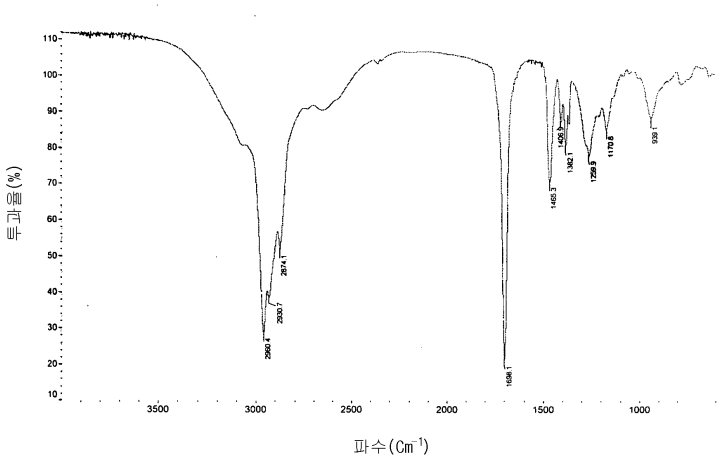
도면8



도면9



도면10


투과율(%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
3500
3000
2500
2000
1500
1000
파수(Cm-1)
2960.4
2930.7
2874.1
1656.1
1465.3
1382.1
1259.9
1170.6
939.1