



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월15일
(11) 등록번호 10-2045361
(24) 등록일자 2019년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 45/08 (2006.01) C10G 65/16 (2006.01)
C10G 67/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7005049
(22) 출원일자(국제) 2012년07월26일
심사청구일자 2017년07월04일
(85) 번역문제출일자 2014년02월26일
(65) 공개번호 10-2014-0064795
(43) 공개일자 2014년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/048233
(87) 국제공개번호 WO 2013/019527
국제공개일자 2013년02월07일
(30) 우선권주장
61/513,009 2011년07월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR100313265 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
(72) 발명자
코세오글루 오메르 레파
사우디아라비아 31311 다란 사우디 아람코 피오 박스 8560
알바삼 압둘라흐만
사우디아라비아 31311 다란 사우디 아람코 피오 박스 2014
(74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 오세주

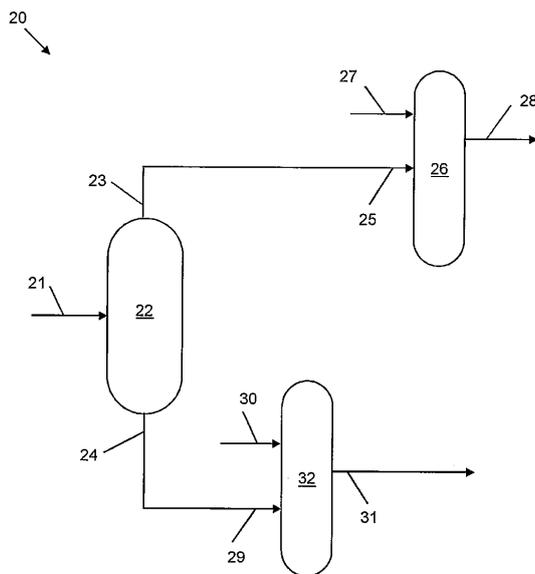
(54) 발명의 명칭 선택적인 중간 유분 수소화 처리 공정

(57) 요약

초기 탄화수소 공급 원료를 방향족 추출 구역에 도입하여, 수소화 처리 반응을 거치게 될 때 상이한 반응성을 갖는 상이한 부류의 유기황 화합물을 함유하는 방향족 부족 분획 및 방향족 풍부 분획을 생성시키는, 초저수준의 황을 포함하는 탄화수소 연료의 생성을 위한 선택적인 중간 유분 수소화 처리 공정이 제공된다. 방향족 부족 분

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



획은 주로 분해성 헤테로 원자 함유 화합물을 함유하며, 이 분획을 유기황 탄화수소 화합물로부터 황 헤테로 원자를 제거하기 위한 온화한 조건 하에서 조작하는 제1 수소화 처리 구역에 통과시킨다. 방향족 풍부 분획은 주로 특정 벤조티오펜(예컨대 장쇄 알킬화 벤조티오펜), 디벤조티오펜, 및 입체 장애 4,6-디메틸디벤조티오펜과 같은 알킬 유도체와 같은 방향족 분자를 포함하는 난분해성 헤테로 원자 함유 화합물을 함유하고, 이 분획을 입체 장애 난분해성 화합물로부터 헤테로 원자를 제거하기 위한 비교적 가혹한 조건 하에서 조작하는 수소화 처리 구역에 통과시킨다.

(56) 선행기술조사문헌

US03001932 A1*

US03175970 A1*

US04990242 A*

US20030070965 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

원하지 않는 유기황 화합물의 농도를 감소시키기 위한, 직류 경유, 중간 유분 분획 또는 디젤 분획으로부터 선택된 탄화수소 공급물의 처리 방법으로서,

탄화수소 공급물을 분해성(labile) 헤테로 원자 함유 화합물을 함유하는 방향족 부족(aromatic-lean) 분획 및 난분해성(refractory) 방향족 헤테로 원자 함유 화합물을 함유하는 방향족 풍부(aromatic-rich) 분획으로 분리하는 단계로서, 상기 탄화수소 공급물을 방향족 부족 분획 및 방향족 풍부 분획으로 분리하는 단계는 탄화수소 공급물 및 유효량의 추출 용매를 추출 구역으로 접촉시켜, 탄화수소 공급물의 방향족 성분의 주비율(major proportion) 및 추출 용매의 일부를 함유하는 추출물, 및 탄화수소 공급물의 비방향족 성분의 주비율 및 추출 용매의 일부를 함유하는 라피네이트를 생성시키는 단계, 라피네이트로부터 적어도 실질적인 비율의 추출 용매를 분리하고, 방향족 부족 분획을 회수하는 단계, 및 추출물로부터 적어도 실질적인 비율의 추출 용매를 분리하고, 방향족 풍부 분획을 회수하는 단계를 포함하고, 여기서 추출 용매는 푸르푸랄, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭시드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 단계;

방향족 부족 분획을, 40 바 이하의 수소 분압을 포함하는 방향족 부족 분획의 황 함량을 감소시키는 데에 효과적인 온화한(mild) 수소화 처리(hydrotreating) 조건에서 조작되는 제1 수소화 처리 구역에 도입하여 제1의 수소화 처리된 유출물을 회수하는 단계;

방향족 풍부 분획을, 40 바 이상의 수소 분압을 포함하는 방향족 풍부 분획의 황 함량을 감소시키는 데에 효과적인 조건에서 조작되는 제2 수소화 처리 구역에 도입하여 제2의 수소화 처리된 유출물을 회수하는 단계;

제2의 수소화 처리된 유출물로부터 경질 가스(light gas)를 제거하여 수소화 처리된 액상 유출물을 생성시키는 단계; 및

수소화 처리된 액상 유출물을 방향족 수소화 구역에 도입하여 수소화된 탄화수소 생성물 스트림을 회수하는 단계를 포함하는 탄화수소 공급물의 처리 방법.

청구항 2

◆청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 방향족 풍부 분획은 벤조티오펜, 벤조티오펜의 알킬화 유도체, 디벤조티오펜, 디벤조티오펜의 알킬 유도체, 벤조나프테노티오펜 및 벤조나프테노티오펜의 알킬 유도체를 포함하는 처리 방법.

청구항 3

◆청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 방향족 풍부 분획은 피롤, 퀴놀린, 아크리딘, 카르바졸 및 이들의 유도체를 포함하는 방향족 질소 화합물을 포함하는 처리 방법.

청구항 4

◆청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 탄화수소 공급물은 비점이 180℃ 내지 450℃ 범위에 있는 처리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 수소화 처리 구역에서의 조작 온도가 300℃ 내지 400℃ 범위에 있는 처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 제1 수소화 처리 구역에서의 수소 공급 속도가 오일 1 리터당 100 표준 리터의 수소 내지 오일

1 리터당 500 표준 리터의 수소의 범위에 있는 처리 방법.

청구항 7

◆청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 제1 수소화 처리 구역에서의 공급 원료의 액체 공간 속도(liquid hourly space velocity)가 0.5 hr^{-1} 내지 10 hr^{-1} 범위에 있는 처리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제2 수소화 처리 구역에서의 조작 온도가 300°C 내지 400°C 범위에 있는 처리 방법.

청구항 9

◆청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 제2 수소화 처리 구역에서의 수소 공급 속도가 100 SLt/Lt 내지 1000 SLt/Lt 범위에 있는 처리 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 제2 수소화 처리 구역에서의 압력이 40 바 내지 100 바 범위에 있는 처리 방법.

청구항 11

◆청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 제2 수소화 처리 구역에서의 액체 공간 속도가 0.1 h^{-1} 내지 6.0 h^{-1} 범위에 있는 처리 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 제2 수소화 처리 구역에서의 수소화 처리 촉매가 알루미늄 기질에 증착된 니켈 및 폴리브덴을 포함하는 처리 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 제2 수소화 처리 구역에서의 수소화 처리 촉매가 알루미늄 기질에 증착된 니켈, 코발트 및 폴리브덴을 포함하는 처리 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 제2 수소화 처리 구역에서의 수소화 처리 촉매가 알루미늄 기질에 증착된 코발트 및 폴리브덴, 및 알루미늄 기질에 증착된 니켈 및 폴리브덴의 조합을 포함하는 처리 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 추출 구역은 계단형(stage-type) 추출기인 처리 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 추출 구역은 차동 추출기인 처리 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 방향족 수소화 구역에서의 수소 분압이 40 바 내지 100 바 범위에 있는 처리 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 방향족 수소화 구역에서의 조작 온도가 250°C 내지 400°C 범위에 있는 처리 방법.

청구항 19

◆청구항 19은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 방향족 수소화 구역에서의 수소 공급 속도가 100 SLt/Lt 내지 1000 SLt/Lt 범위에 있는 처리 방법.

청구항 20

◆청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 방향족 수소화 구역에서의 액체 공간 속도가 0.5 h⁻¹ 내지 10 h⁻¹ 범위에 있는 처리 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 방향족 수소화 구역에서의 촉매가 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐의 조합을 포함하는 처리 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 제1 수소화 처리 구역 및 제2 수소화 처리 구역 중 1 이상은 적어도 상이한 촉매 조성의 제1 층 및 제2 층을 포함하는 층형 촉매층(catalyst bed)을 포함하고, 촉매는 알루미나 상의 Co-Mo 및 알루미나 상의 Ni-Mo인 처리 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 난분해성 황 및 질소 함유 분자의 비율이 비교적 낮은 방향족 부족 분획을 제1 수소화 처리 구역에서 Co-Mo 촉매 조성물과 접촉시키는 처리 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 난분해성 황 및/또는 질소 함유 분자의 비율이 비교적 높은 방향족 풍부 분획을 제2 수소화 처리 구역에서 Co-Mo-Ni 촉매 조성물과 접촉시키는 처리 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 공급물 스트림이 또한 질소를 함유하며, 방향족 풍부 분획을 제2 수소화 처리 구역에서 Ni-Mo 촉매 조성물과 접촉시키는 처리 방법.

청구항 26

원하지 않는 유기황 화합물의 농도를 감소시키기 위해 직류 경유, 중간 유분 분획 또는 디젤 분획로부터 선택되며 방향족 유기황 탄화수소 화합물을 함유하는 탄화수소 공급물을 처리하기 위한 장치로서,

푸르푸랄, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭시드로 이루어진 군으로부터 선택되는 추출 용매의 공급원 및 탄화수소 공급물을 포함하며 추출 구역의 하나 이상의 입구, 방향족 풍부 출구 및 방향족 부족 출구와 유체 연통하는 방향족 분리 구역;

방향족 부족 출구와 유체 연통하는 입구, 및 제1의 수소화 처리된 유출물을 배출하기 위한 출구를 가지고, 40 바 이하의 수소 분압을 포함하는 방향족 부족 분획의 황 함량을 감소시키는 데에 효과적인 온화한 수소화 처리 조건에서 조작되는 제1 수소화 처리 구역; 및

방향족 풍부 출구와 유체 연통하는 입구, 및 제2의 수소화 처리된 유출물을 배출하기 위한 출구를 가지고, 40 바 이상의 수소 분압을 포함하는 방향족 풍부 분획의 황 함량을 감소시키는 데에 효과적인 조건에서 조작되는 제2 수소화 처리 구역;

제2의 수소화 처리된 유출물과 유체 연통하는 입구, 경질 가스를 배출하기 위한 출구, 및 수소화 처리된 액상 유출물을 배출하기 위한 출구를 갖는 플래싱 유닛(flushing unit); 및

수소화 처리된 액상 유출물과 유체 연통하는 입구, 및 수소화된 탄화수소 생성물 스트림을 배출하기 위한 출구를 갖는 방향족 수소화 구역

을 포함하는 장치.

청구항 27

제1항에 있어서, 방향족-부족 분획을 제1 수소화 처리 구역에서 활성 금속 성분으로서 코발트 및 몰리브덴으로 이루어진 효과적인 촉매 조성물과 접촉시키는 처리 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 방향족 풍부 분획을 제2 수소화 처리 구역에서 활성 금속 성분으로서 니켈 및 몰리브덴으로 이루어진 효과적인 촉매 조성물과 접촉시키는 처리 방법.

청구항 29

제27항에 있어서, 방향족 풍부 분획을 제2 수소화 처리 구역에서 활성 금속 성분으로서 니켈, 코발트 및 몰리브덴으로 이루어진 효과적인 촉매 조성물과 접촉시키는 처리 방법.

청구항 30

◆청구항 30은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 내지 제25항 및 제27항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 수소화 처리 구역에서는 황이 지방족 유기황 화합물 및 티오펜으로부터 제거되고, 제2 수소화 처리 구역에서는 황이 벤조티오펜, 디벤조티오펜 및 이들의 알킬 유도체를 함유하는 유기황 화합물로부터 제거되는 것인 처리 방법.

청구항 31

◆청구항 31은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제26항에 있어서, 제1 수소화 처리 구역에서는 황이 지방족 유기황 화합물 및 티오펜으로부터 제거되고, 제2 수소화 처리 구역에서는 황이 벤조티오펜, 디벤조티오펜 및 이들의 알킬 유도체를 함유하는 유기황 화합물로부터 제거되는 것인 장치.

청구항 32

제1항 내지 제25항 및 제27항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 수소화 처리 구역은 활성 금속 성분으로서 코발트 및 몰리브덴을 포함하는 효과적인 촉매 조성물을 포함하고,

제2 수소화 처리 구역은 활성 금속 성분으로서 니켈 및 몰리브덴, 또는 활성 금속 성분으로서 니켈, 코발트 및 몰리브덴을 포함하는 효과적인 촉매 조성물을 포함하는 것인 처리 방법.

청구항 33

제32항에 있어서,

제1 수소화 처리 구역에서의 촉매 조성물의 활성 금속 성분은 코발트 및 몰리브덴으로 이루어지고, 제2 수소화 처리 구역에서의 촉매 조성물의 활성 금속 성분은 니켈 및 몰리브덴, 또는 니켈, 코발트 및 몰리브덴으로 이루어진 것인 처리 방법.

청구항 34

제26항에 있어서,

제1 수소화 처리 구역은 활성 금속 성분으로서 코발트 및 몰리브덴을 포함하는 촉매 조성물을 포함하고,

제2 수소화 처리 구역은 활성 금속 성분으로서 니켈 및 몰리브덴, 또는 활성 금속 성분으로서 니켈, 코발트 및 몰리브덴을 포함하는 촉매 조성물을 포함하는 것인 장치.

청구항 35

제34항에 있어서,

제1 수소화 처리 구역에서의 촉매 조성물의 활성 금속 성분은 코발트 및 몰리브덴으로 이루어지고, 제2 수소화

처리 구역에서의 촉매 조성물의 활성 금속 성분은 으로서 니켈 및 몰리브덴, 또는 니켈, 코발트 및 몰리브덴으로 이루어지는 것인 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원

[0002]

본 출원은 그 개시 내용을 본 명세서에서 참고로 인용하는, 2011년 7월 29일 출원된 미국 가출원 제61/513,009호의 우선권 주장을 청구한다.

[0003]

발명의 분야

[0004]

본 발명은 탄화수소의 황 함량을 효과적으로 감소시키기 위한 수소화 처리 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0005]

고유황 함유(sour) 원유로부터 유래한 석유 제품의 처리 및 최종 사용 중에 황 화합물의 대기 배출로 건강과 환경 문제를 제기하고 있다. 운송용 연료 제품과 다른 연료 제품에 적용될 수 있는 엄격한 황감소 사양으로 인해 정유업에 충격을 주고 있고, 경유 중 황 함량을 10 ppmw(parts per millions by weight) 이하로 크게 줄이기 위해 정유사는 자본 투자를 할 필요가 있다. 미국, 일본 및 유럽연합 국가와 같은 선진국에서, 정유사들은 이미 무공해 운송용 연료를 생산하도록 요청받고 있다. 예를 들어, 2007년에 미국 환경보호청은 고속도로 디젤 연료의 황 함량을 500 ppmw(저황 디젤)에서 15 ppmw(초저황 디젤)로 97% 감소시킬 것을 요구하였다. 유럽연합은 2009년에 시판되는 디젤 및 가솔린 연료를 황 10 ppmw 미만 함유하도록 요구하면서, 더욱 엄격한 기준을 제정할 바 있다. 다른 국가는 미국과 유럽연합의 뒤를 따라 정유사가 초저황 수준의 운송용 연료를 생산할 것을 요구하는 규정에 착수하고 있다.

[0006]

초저황 연료의 생산에 대한 최근 경향에 발 맞추어, 정유사는 많은 경우 현존 설비를 이용함으로써 최소 추가 자본 투자에 의해 미래 사양을 충족시킬 수 있는 유연성있는 공정을 사용하거나 그러한 공정에 적합한 원유를 선택하여야 한다. 수소화 분해 및 2 단계 수소화 처리와 같은 종래의 기술은 정유사에게 청정 운송용 연료 생산에 대한 해결책을 제안하고 있다. 이들 기술은 새로운 기반 생산 설비가 건설됨에 따라 이용가능하며 적용될 수 있다. 그러나, 많은 현존 수소화 처리 설비, 예컨대 비교적 낮은 압력의 수소화 처리기(hydrotreater)를 이용하는 설비는 상당한 선행 투자에 해당하며 더 엄격한 황 감소 조건이 제정되기 전에 건설되었다. 이들 설비에서 현존 수소화 처리 반응기를 업그레이드하는 것은 매우 어려운데 그 이유는 청정 연료를 생산하는데 더 가혹한 조작 조건(즉, 더 높은 온도와 압력) 때문이다. 정유사를 위한 이용가능한 개조 옵션은 재순환 가스 품질을 증가시킴으로써 수소 분압의 상승, 더 활성인 촉매 조성물의 이용, 액체-고체 접촉을 향상시키는 개선된 반응기 부품의 설치, 반응기 용량의 증가, 및 공급 원료 품질의 증가를 포함한다.

[0007]

전세계에 500-3000 ppmw 황을 함유한 운송용 연료를 생산하는 많은 수소화 처리 유닛(unit)이 설치되어 있다. 이들 유닛은 비교적 온화한 조건(즉, 180°C 내지 370°C 범위에서 비등하는 직류 경유에 대해 30 kg/cm²의 낮은 수소 분압)을 위해 설계되었고, 이 조건에서 조작된다.

[0008]

상기에 언급된 운송용 연료에서 더 엄격한 환경적 황 사양이 더더욱 널리 퍼짐으로써, 최대 허용가능한 황 수준은 15 ppmw 이하로 감소되고 있으며, 일부 경우에 10 ppmw 이하이다. 최종 제품에서 이러한 초저 수준의 황으로부터 전형적으로 새로운 고압 수소화 처리 유닛의 건설, 또는 예를 들어 가스 정제 시스템의 통합, 반응기의 내부 배열 및 부품 개량, 및/또는 더 활성인 촉매 조성물의 배치에 의해 현존 설비의 상당한 개조를 필요로 한다.

[0009]

전형적으로 탄화수소 연료에 존재하는 황 함유 화합물은 지방족 분자, 예컨대 설피드, 디설피드 및 머캡탄 및 방향족 분자, 예컨대 티오펜, 벤조티오펜 및 이의 장쇄 알킬화 유도체, 및 디벤조티오펜 및 이의 알킬 유도체, 예컨대 4,6-디메틸-디벤조티오펜을 포함한다.

[0010]

지방족 황 함유 화합물은 온화한 수소화 탈황 방법을 이용하여 더 용이하게 탈황된다(분해성). 그러나, 특정 고분자 방향족 분자는 황 원자 제거를 입체적으로 방해할 수 있으며 온화한 수소화 탈황 방법을 이용하여 탈황하기가 다소 더 어렵다(난분해성).

[0011]

황 함유 방향족 화합물 중에서, 티오펜과 벤조티오펜은 수소화 탈황하기가 비교적 용이하다. 고리 화합물에 알킬 기의 첨가로 수소화 탈황의 곤란도(difficulty)를 증가시킨다. 벤조티오펜류에 또다른 고리의 첨가로 생성되

는 디벤조티오펜은 탈황하기가 더욱 어려우며, 곤란도는 이들의 알킬 치환에 따라 크게 달라지고, 디-베타 치환이 탈황하기가 가장 어려우며, 따라서 이들을 "난분해성"으로 지칭하는 것은 타당하다. 이들 베타 치환기는 촉매 상의 활성 부위에 헤테로원자의 노출을 방해한다.

[0012] 따라서 난분해성 황 함유 화합물을 경제적으로 제거하는 것은 달성하기 아주 어려우며, 따라서 탄화수소 연료 중 황 함유 화합물을 초저황 수준으로 제거하는 것은 현재의 수소화 처리 기술에 의해 매우 고가이다. 이전의 규정이 황 수준을 500 ppmw 이하로 허용하였을 때, 종래의 수소화 탈황의 성능을 넘어서 탈황하기 위한 필요성 또는 경제적 유인이 거의 없었으며, 따라서 난분해성 황 함유 화합물은 표적이 되지 못했다. 그러나, 더 엄격한 황 사양을 충족하기 위해, 이들 난분해성 황 함유 화합물은 실질적으로 탄화수소 연료 스트림에서 제거되어야 한다.

[0013] 티올과 설피드의 상대 반응성은 문헌[Song, Chunshan, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel" *Catalysis Today*, 86 (2003), pp. 211-263]에 공개된 연구에서 제시한 바와 같이 방향족 황 화합물의 상대적 반응성 보다 훨씬 크다. 머캅탄/티올과 설피드는 방향족 황 화합물 보다 반응성이 훨씬 크다. 특정 황 화합물의 상대적인 반응 속도를 도 1에 분자 크기 및 수소화 탈황의 곤란도의 함수로서 플롯한다.

[0014] 방향족 추출은 다양한 정유소 및 다른 석유 관련 조작의 특정 단계에서 사용되는 기정 공정이다. 특정 기존 공정에서, 최종 생성물, 예컨대 윤활유 및 특정 연료, 예컨대 디젤 연료로부터 방향족을 제거하는 것이 바람직하다. 다른 공정에서는, 방향족을 추출하여 예컨대 다양한 화학 공정에 그리고 휘발유용 옥탄 부스터로서 사용하기 위한 방향족 풍부 생성물을 생성시킨다.

[0015] 초저황 수준을 갖는 탄화수소 연료에 대한 요구의 꾸준한 증가로, 탈황을 위한 효율적이고 효과적인 공정 및 장치에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 따라서, 본 발명의 목적은 상이한 반응성을 갖는 다양한 부류의 황 함유 화합물을 함유하는 탄화수소 연료 스트림을 탈황하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 1 이상의 구체예에 따르면, 본 발명은 황 함량을 효율적으로 감소시키기 위한 탄화수소 공급 원료의 수소화 처리 시스템 및 방법에 관한 것이다.

[0018] 1 이상의 구체예에 따르면, 원하지 않는 유기황 화합물의 농도를 감소시키기 위한 탄화수소 공급물의 처리 방법이 제공된다. 상기 방법은

[0019] a. 탄화수소 공급물을, 분해성 헤테로 원자 함유 화합물을 함유하는 방향족 부족 분획 및 난분해성 방향족 헤테로 원자 함유 화합물을 함유하는 방향족 풍부 분획으로 분리하는 단계;

[0020] b. 방향족 부족 분획을, 방향족 부족 분획 중 헤테로 원자 함유 화합물의 함량을 감소시키는 데에 효과적인 온화한 수소화 처리 조건에서 조작하는 제1 수소화 처리 구역에 보내어 제1의 수소화 처리된 유출물을 회수하는 단계; 및

[0021] c. 방향족 풍부 분획을, 방향족 풍부 분획 중 헤테로 원자 함유 화합물의 함량을 감소시키는 데에 효과적인 조건에서 조작하는 제2 수소화 처리 구역으로 보내어 제2의 수소화 처리된 유출물을 생성시키는 단계

[0022] 를 포함한다.

[0023] 1 이상의 추가의 구체예에 따르면, 탄화수소 공급물의 처리 방법은 제2 수소화 처리 구역으로부터의 수소화 처리된 액상 유출물을 방향족 수소화 구역으로 보내어 수소화된 탄화수소 생성물 스트림을 회수하는 단계를 더 포함한다.

[0024] 본 명세서에서 사용된 바의, 유기황 및 유기질소 화합물과 같은 헤테로 원자 함유 화합물을 설명시의 용어 "분해성 화합물"은 비교적 온화한 수소화 탈황 압력 및 온도 조건 하에서 헤테로 원자를 제거하기 위해 용이하게 처리될 수 있음을, 즉 탈황 또는 탈질소될 수 있음을 의미하고, 유기황 및 유기질소 화합물과 같은 헤테로 원자

함유 화합물을 설명시의 용어 "난분해성 화합물"은 온화한 수소화 탈황 조건 하에서 처리하기가, 즉 탈황 또는 탈질소하기가 비교적 더욱 어려움을 의미한다.

[0025] 또한, (수소화 처리와 관련하여 사용시) 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "온화한 수소화 처리", "온화한 조작 조건" 및 "온화한 조건"은 400℃ 이하의 온도, 40 바 이하의 수소 부분압, 및 오일 1 리터당 500 리터 이하의 수소 공급 속도에서 조작하는 수소화 처리 공정을 의미한다.

[0026] (수소화 처리와 관련하여 사용시) 용어 "가혹한 수소화 처리", "가혹한 조작 조건" 및 "가혹한 조건"은 320℃ 이상의 온도, 40 바 이상의 수소 부분압, 및 오일 1 리터당 300 리터 이상의 수소 공급 속도에서 조작하는 수소화 처리 공정을 의미한다.

[0027] 방향족 추출 조작은 통상 방향족과 비방향족 사이의 샤프한 분리점(cut-off)을 제공하지 않으므로, 방향족 부족 분획은 주비율의 비방향족 함량의 초기 공급물 및 소비율(minor proportion)의 방향족 함량의 초기 공급물(예컨대 초기 공급물 중 일정 부분의 티오펜 및 단쇄 알킬 유도체)을 함유하고, 방향족 풍부 분획은 주비율의 방향족 함량의 초기 공급물 및 소비율의 비방향족 함량의 초기 공급물을 함유한다. 방향족 풍부 분획 중 비방향족의 양 및 방향족 부족 분획 중 방향족의 양은 당업자에게 명백한 바와 같이 추출 유형, 추출기 내 이론단의 수, 용매 유형 및 용매 비를 비롯한 다양한 인자에 따라 달라진다.

[0028] 방향족 풍부 분획에 통과되는 공급물 부분은 헤테로 원자를 함유하는 방향족 화합물 및 헤테로 원자가 없는 방향족 화합물을 포함한다. 헤테로 원자 함유 방향족 화합물은 티오펜 화합물 및 장쇄 알킬화 유도체를 비롯한 유도체, 벤조티오펜 화합물 및 이의 알킬화 유도체를 비롯한 유도체, 디벤조티오펜 화합물 및 입체 장애 4,6-디메틸-디벤조티오펜과 같은 알킬 유도체를 비롯한 유도체, 및 벤조나프테노티오펜 화합물 및 알킬 유도체를 비롯한 유도체와 같은 방향족 황 함유 화합물을 포함한다. 또한, 헤테로 원자 함유 방향족 화합물은 피롤, 퀴놀린, 아크리딘, 카르바졸 및 이들의 유도체와 같은 방향족 질소 함유 화합물을 포함한다. 이들 질소 및 황 함유 방향족 화합물은 일반적으로 추출 용매 중 이의 용해도가 방향족 분리 단계(들)에서 표적이 된다. 초기 공급물에, 즉 수소화 처리 전에 존재할 수 있는 다양한 비방향족 황 함유 화합물은 머캅탄, 설피드 및 디설피드를 포함한다. 방향족 추출 조작 유형 및/또는 조건에 따라, 바람직하게는 매우 소부분의 비방향족 질소 및 황 함유 화합물이 방향족 풍부 분획에 통과할 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "주비율의 비방향족 화합물"은 추출 구역으로 가는 공급물의 비방향족 함량이 적어도 50 중량%(W%) 초과, 특정 구체예에서는 적어도 약 85 W% 초과, 추가의 구체예에서는 적어도 약 95 W% 초과함을 의미한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "소비율의 비방향족 화합물"은 추출 구역으로 가는 공급물의 비방향족 함량이 50 W% 이하, 특정 구체예에서는 약 15 W% 이하, 추가의 구체예에서는 약 5 W% 이하임을 의미한다.

[0030] 또한, 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "주비율의 방향족 화합물"은 추출 구역으로 가는 공급물의 방향족 함량이 적어도 50 중량%(W%) 초과, 특정 구체예에서는 적어도 약 85 W% 초과, 추가의 구체예에서는 적어도 약 95 W% 초과함을 의미한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "소비율의 방향족 화합물"은 추출 구역으로 가는 공급물의 방향족 함량이 50 W% 이하, 특정 구체예에서는 약 15 W% 이하, 추가의 구체예에서는 약 5 W% 이하임을 의미한다.

[0031] 또 다른 측면, 구체예 및 이들 예시적인 측면 및 구체예의 이점을 하기에 상세히 논의한다. 또한, 상기 정보 및 하기 상세한 설명 모두는 단지 다양한 측면 및 구체예의 예시적인 예이며, 청구된 측면 및 구체예의 성질 및 특성을 이해하기 위한 개요 또는 골격을 제공하고자 함을 이해해야 한다. 첨부 도면은 다양한 측면 및 구체예의 예시 및 추가의 이해를 제공하기 위해 포함되며, 본 명세서의 일부로 삽입되고 이 일부를 구성한다. 도면은 명세서의 나머지와 함께, 설명되고 청구된 측면 및 구체예의 원리 및 조작을 설명하는 역할을 한다.

도면의 간단한 설명

[0032] 하기 상세한 설명 뿐 아니라 상기 요약은 첨부 도면과 함께 읽을 때 가장 잘 이해될 것이다. 본 발명을 예시할 목적으로, 현재 바람직한 구체예가 도면에 도시되어 있다. 그러나, 본 발명은 도시된 정확한 배열 및 장치에 한정되지 않음을 이해해야 한다. 도면에서는, 동일 또는 유사한 부재를 지칭하는 데에 동일 또는 유사한 부호를 사용하며,

도 1은 황 함유 분자의 크기 증가에 따른 수소화 탈황 공정에서의 다양한 화합물의 반응성의 상대적인 감소의 그래프도이고;

도 2는 선택적인 수소화 처리 시스템 및 공정의 개략도이며;

도 3은 수소화 구역을 포함하는 선택적인 중간 유분 수소화 처리 시스템 및 공정의 다른 구체예의 개략도이고;

도 4는 방향족 분리 구역의 개략도이며;

도 5-10은 방향족 추출 구역으로서 사용하기에 적절한 예시적인 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 하기 단계를 포함하는, 유기황 및 유기질소 화합물을 포함하는 초저 수준의 헥테로 원자 화합물을 포함하는 탄화수소 연료의 제조를 위한 선택적인 중간 유분 수소화 처리 공정을 설명한다:
- [0034] a. 초기 탄화수소 공급 원료를 방향족 추출 구역에 보내어, 수소화 처리 반응을 거칠 때 상이한 반응성을 갖는 상이한 부류의 헥테로 원자 함유 화합물을 함유하는 방향족 부족 분획 및 방향족 풍부 분획을 제공하는 단계;
- [0035] b. 주로 설피드, 디설피드 및 머캡탄과 같은 지방족 분자를 포함하는 분해성 화합물을 함유하는 방향족 부족 분획을 온화한 조건 하에서 조작하는 제1 수소화 처리 구역에 통과시켜, 유기황 화합물로부터 황을 제거하는 것을 포함하여 이러한 분해성 화합물로부터 헥테로 원자(들)를 제거하는 단계; 및
- [0036] c. 주로 특정 벤조티오펜(예컨대 장쇄 알킬화 벤조티오펜), 디벤조티오펜, 및 입체 장애 4,6-디메틸디벤조티오펜과 같은 알킬 유도체와 같은 방향족 분자를 포함하는 난분해성 화합물을 함유하는 방향족 풍부 분획을 비교적 가혹한 조건 하에서 조작하는 제2 수소화 처리 구역에 통과시켜, 입체 장애 난분해성 유기황 화합물로부터 황을 제거하는 것을 포함하여 이러한 난분해성 화합물로부터 헥테로 원자(들)를 제거하는 단계.
- [0037] 도 2를 참조시, 선택적인 수소화 처리 장치(20)가 개략 도시되어 있다. 장치(20)는 방향족 분리 구역(22), 제1 수소화 처리 구역(26) 및 제2 수소화 처리 구역(32)을 포함한다. 방향족 분리 구역(22)은 공급물 입구(21), 방향족 부족 출구(23) 및 방향족 풍부 출구(24)를 포함한다. 방향족 분리 구역(22)의 다양한 구체예를 도 4-10과 함께 설명한다.
- [0038] 제1 수소화 처리 구역(26)은 방향족 부족 출구(23)와 유체 연통하는 입구(25), 수소 가스 입구(27) 및 제1의 수소화 처리된 유출물 출구(28)를 포함한다. 제2 수소화 처리 구역(32)은 방향족 풍부 출구(24)와 유체 연통하는 입구(29), 수소 가스 입구(30) 및 제2의 수소화 처리된 유출물 출구(31)를 포함한다.
- [0039] 탄화수소 스트림은 방향족 분리 구역(22)의 입구(21)를 거쳐 도입되어, 방향족 부족 출구(23)를 거쳐 배출되는 방향족 부족 스트림, 및 방향족 풍부 출구(24)로부터 배출되는 방향족 풍부 스트림으로 분리된다.
- [0040] 방향족 부족 분획은 주비율의 비방향족 함량의 초기 공급물을 함유하고, 분해성 유기황 및 유기질소 화합물, 및 소비율의 방향족 함량의 초기 공급물을 함유한다. 방향족 부족 분획이 제1 수소화 처리 구역(26)의 입구(25)에 통과하여 입구(27)를 거쳐 수소화 탈황 촉매 및 유효량의 수소와 접촉한다. 입체 장애 황 함유 화합물은 탈황되는 방향족 부족 스트림에 존재하더라도 일반적으로 비교적 저 농도로 존재하므로, 제1 수소화 처리 구역(26)은 온화한 조건 하에서 조작된다.
- [0041] 방향족 추출 구역(22)으로부터의 방향족 풍부 분획은 일반적으로 주비율의 방향족 함량의 초기 공급 원료 및 소비율의 비방향족 함량의 초기 공급 원료를 포함한다. 방향족 풍부 분획이 제2 수소화 처리 구역(32)의 입구(29)에 운반되어 입구(30)를 거쳐 수소화 탈황 촉매 및 유효량의 수소와 접촉한다. 제2 수소화 처리 구역(32)은 생성물 규격을 충족시키기 위해 필요한 바의, 황 및 다른 헥테로 원자를 제거하기에 효과적인 조건 하에서 조작된다. 이들 조작 조건은 일반적으로 제1 수소화 처리 구역(26)에서 효과적인, 예컨대 입체 장애 난분해성 유기황 화합물로부터 황을 제거하는 것을 포함하여 이러한 난분해성 화합물로부터 헥테로 원자(들)를 제거하기 위해 적합화된 조작 조건보다 더욱 가혹하다.
- [0042] 출구(28) 및 출구(31)를 거친 결과로 나온 탄화수소 스트림은 감소된 수준의 헥테로 원자 함유 화합물을 함유한다. 예컨대, 특정 구체예에서, 유기황 화합물을 초저 수준, 즉 15 ppmw 미만 또는 심지어 10 ppmw 미만으로 감소시킬 수 있는데, 왜냐하면 지방족 유기황 화합물 및 티오펜의 실질적으로 전부가 온화한 수소화 처리 조건 하에서 불안정하고, 초기 공급물에 존재하는 입체 장애 다환 화합물과 같은 난분해성 방향족 유기황 화합물이 가혹한 수소화 처리 조건 하에서 제거되기 때문이다.
- [0043] 도 3을 참조시, 다른 구체예에 따른 선택적인 수소화 처리 장치(120)가 개략 도시되어 있다. 장치(120)는 방향족 분리 구역(122), 제1 수소화 처리 구역(126), 제2 수소화 처리 구역(132), 플래시 유닛(134) 및 방향족 수소

화 구역(138)을 포함한다. 방향족 분리 구역(122)은 공급물 입구(121), 방향족 부족 출구(123) 및 방향족 풍부 출구(124)를 포함한다. 방향족 분리 구역(122)에 포함되는 유닛 조작부의 다양한 구체예를 도 4-10과 함께 본 명세서에서 추가로 상세 설명한다.

[0044] 제1 수소화 처리 구역(126)은 방향족 부족 출구(123)와 유체 연통하는 입구(125), 수소 가스 입구(127) 및 제1의 수소화 처리된 유출물 출구(128)를 포함한다. 제2 수소화 처리 구역(132)은 방향족 풍부 출구(124)와 유체 연통하는 입구(129), 수소 가스 입구(130) 및 제2의 수소화 처리된 유출물 출구(131)를 포함한다. 플래싱 유닛(134)은 제2의 수소화 처리된 유출물 출구(131)와 유체 연통하는 입구(133), 증기 출구(135) 및 액체 출구(136)를 포함한다. 수소화 반응 구역(138)은 액체 출구(136)와 유체 연통하는 입구(137), 수소 가스 입구(139) 및 수소화된 생성물 출구(140)를 포함한다.

[0045] 공정은 도 2와 관련하여 기재된 것과 유사하게 조작되며, 출구(131)로부터 나온 수소화 탈황된 유출물이 플래싱 유닛(134)의 입구(133)에 통과하여 36°C-180°C 범위에서 비등하는 H₂S, NH₃, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 및 나프타와 같은 경질 가스(lighter gas)를 제거하며, 이들 경질 가스는 출구(135)를 거쳐 배출된다. 출구(136)로부터 나온 액상 유출물은 예컨대 세탄가를 증가시키고 생성물 밀도를 감소시키고 다핵 방향족의 함량을 증가시키기 위한 방향족 화합물의 수소화를 위해, 방향족 수소화 구역(138)의 입구(137)로 운반된다. 감소된 수준의 유기황 화합물 및 비교적 높은 세탄가를 갖는 수소화된 유출물이 출구(140)를 거쳐 배출된다.

[0046] 본 명세서에 기재된 선택적인 수소화 처리 장치 및 공정에의 방향족 분리 구역의 추가는 온화한 수소화 탈황 구역에서의 더욱 바람직한 조작 조건, 즉 더 온화한 압력 및 온도 및 감소된 수소 소비 뿐 아니라, 비교적 낮은 비용의 유닛을 통합한다. 방향족 풍부 분획만이 제2 수소화 처리 구역에서 비교적 더욱 가혹한 조건을 적용받아서 난분해성 방향족 황 함유 화합물을 전환시킨다. 이는 입체 장애 난분해성 황 함유 화합물을 제거하는 것을 포함하는 탄화수소 연료의 더욱 비용 효과적 탈황, 및 이에 따른 초저황 함량 연료 생성물의 효율적 및 경제적 달성을 가져온다.

[0047] 탄화수소 연료의 심층 탈황을 위한 종래 공정에 비해, 본 명세서에 기재된 선택적인 수소화 처리 장치 및 공정에 의해 분명한 이점이 제공된다. 예컨대, 심층 탈황에 대한 특정한 종래 접근법에서는, 전체 탄화수소 스트림이, 전체 공급물 스트림에 적절한 용량의 유닛 조작을 필요로 하고 난분해성 화합물의 적어도 일부를 처리하기에 효과적인 조건 하에서 조작하는 단일 수소화 처리 단계를 거친다. 또한, 본 명세서에 기재된 선택적인 수소화 처리 장치 및 공정을 이용시, 높은 조작 비용, 및 특정의 원하는 연료 특성에 부정적 영향을 미칠 수 있는 원하지 않는 부반응이 회피된다. 또한, 특정 구체예에서, 헤테로 원자가 없는 방향족 화합물(예컨대 벤젠, 나프탈렌 및 이들의 유도체와 같은 1 이상의 고리를 포함하는 방향족)을 방향족 풍부 분획에 통과시켜, 제2의, 비교적 더 가혹한 수소화 처리 구역에서 수소화 및 수소화 분해시켜 경질 유분을 생성시킨다. 집중 및 표적화된 수소화 처리 구역으로 인해, 헤테로 원자 없는 방향족 화합물로부터 유래되는 생성물 규격을 충족시키는 이러한 경질 유분의 수율은 종래의 수소화 분해 조작에서의 수율보다 높다.

[0048] 본 명세서에 기재된 예는 공급 원료를 방향족 풍부 분획 및 방향족 부족 분획으로 분리하는 단계, 및 비교적 가혹한 수소화 탈황 조건 하에서 난분해성 황 화합물을 함유하는 방향족 풍부 분획을 처리하는 단계로 설명되므로, 방향족 부족 부분을 처리하는 수소화 처리 유닛은 비교적 온화한 조작 조건 하에서 조작할 수 있다. 동일한 스트림을 단일 수소화 처리 유닛에서 처리하고자 하면, 본 명세서에 나타난 바의 탈황 수준을 달성하기 위해서는 수소 부분압, 조작 압력, 조작 온도 및/또는 촉매 부피 중 1 이상을 증가시켜야 한다.

[0049] 상기 기재된 장치 및 공정에 사용하기 위한 초기 공급 원료는 다양한 공급원으로부터 얻은 원유 또는 부분 정제 유 생성물일 수 있다. 공급 원료의 공급원은 원유, 합성 원유, 역청(bitumen), 유사(oil sand), 혈암유(shale oil), 석탄액 또는 상기 공급원 중 하나를 포함하는 조합일 수 있다. 예컨대, 공급 원료는 직류 경유, 또는 감압 경유, 용매 탈아스팔트 공정에서 얻어진 탈아스팔트 오일(deasphalted oil) 및/또는 탈금속 오일, 코커(coker) 공정으로부터 얻어진 경질 코커 또는 중질(heavy) 코커 경유, FCC 공정으로부터 얻어진 순환유, 점도 파괴(visbreaking) 공정으로부터 얻어진 경유, 또는 상기 생성물의 임의의 조합과 같은 다른 정유소 중간 스트림일 수 있다. 특정 구체예에서, 적절한 탄화수소 공급 원료는 통상적으로 약 2 W% 이하의 황 및 약 3,000 ppmw 이하의 질소를 함유하고, 약 180°C 내지 약 450°C, 특정 구체예에서는 약 180°C 내지 약 400°C, 추가의 구체예에서는 약 180°C 내지 약 370°C 범위에서 비등하는 직류 경유, 중간 유분 분획 또는 디젤 분획이다. 그렇지만, 당업자는 다른 탄화수소 스트림이 본 명세서에 기재된 시스템 및 방법의 실시로부터 이익을 얻을 수 있음을 이해할 것이다.

[0050] 제1 수소화 처리 구역은 원소 주기율표의 VI, VII 또는 VIIIB 족에서 선택되는 1 이상의 활성 금속 성분을 갖는

수소화 처리 촉매를 이용한다. 특정 구체예에서, 활성 금속 성분은 지지체, 예컨대 알루미늄, 실리카 알루미늄, 실리카 또는 제올라이트 상에 증착되거나 아니면 혼입된 코발트, 니켈, 텅스텐 및 몰리브덴 중 1 이상이다. 특정 구체예에서, 제1 수소화 처리 구역에서 사용되는, 즉 온화한 조건 하에서 조작하는 제1 수소화 처리 구역에서 사용되는 수소화 처리 촉매는 알루미늄 기질 상에 증착된 코발트 및 몰리브덴의 조합을 포함한다.

[0051] 본 명세서에서 사용되는 바의 "온화한" 조작 조건은 상대적인 것이며, 조작 조건의 범위는 처리되는 공급 원료에 따라 달라진다. 상기 설명한 바와 같이, 이들 조건은 일반적으로 400°C 이하의 조작 온도, 40 바 이하의 수소 부분압, 및 오일 1 리터당 500 리터 이하의 수소 공급 속도이다. 본 명세서에 기재된 공정의 특정 구체예에서, 중간 유분 스트림, 즉 약 180°C 내지 약 370°C 범위에서 비등하는 중간 유분 스트림의 수소화 처리와 함께 사용되는 바의 이들 온화한 조작 조건은 약 300°C 내지 약 400°C, 특정 구체예에서는 약 320°C 내지 약 380°C 범위의 온도; 약 10 바 내지 약 40 바, 특정 구체예에서는 약 20 바 내지 약 40 바, 추가의 구체예에서는 약 30 바 범위의 반응 압력; 특정 구체예에서는 약 35 바 초과, 다른 구체예에서는 약 55 바 이하의 수소 부분압; 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 10 h⁻¹, 특정 구체예에서는 약 1.0 h⁻¹ 내지 약 4.0 h⁻¹ 범위의 공급 원료 액체 공간 속도 (LHSV); 및 오일 1 리터당 약 100 표준 리터(SLt/Lt) 내지 약 500 SLt/Lt, 특정 구체예에서는 약 100 SLt/Lt 내지 약 300 SLt/Lt의 수소의 범위의 수소 공급 속도를 포함한다.

[0052] 제2 수소화 처리 구역은 원소 주기율표의 VIB, VIIB 또는 VIIIB 족으로부터의 활성 금속(들)을 포함하는 1 이상의 수소화 처리 촉매를 이용한다. 특정 구체예에서, 활성 금속 성분은 통상적으로 지지체, 예컨대 알루미늄, 실리카 알루미늄, 실리카 또는 제올라이트 상에 증착되거나 아니면 혼입된 코발트, 니켈, 텅스텐 및 몰리브덴 중 1 이상이다. 특정 구체예에서, 제2 수소화 처리 구역에서 사용되는, 즉 비교적 가혹한 조건에서 사용되는 수소화 처리 촉매는 알루미늄 기질 상에 증착된 니켈 및 몰리브덴, 알루미늄 기질 상에 증착된 니켈, 코발트 및 몰리브덴, 또는 알루미늄 기질 상에 증착된 코발트 및 몰리브덴과 조합된 이들 중 하나 또는 둘다일 수 있다.

[0053] 본 명세서에서 사용되는 바의 "가혹한" 조작 조건은 상대적인 것이며, 조작 조건의 범위는 처리되는 공급 원료에 따라 달라진다. 상기 기재된 바와 같이, 이들 조건은 일반적으로 320°C 이상의 조작 온도, 40 바 이상의 수소 부분압, 및 오일 1 리터당 300 리터 이상의 수소 공급 속도이다. 본 명세서에 기재된 공정의 특정 구체예에서, 중간 유분 스트림, 즉 약 180°C 내지 약 370°C 범위에서 비등하는 중간 유분 스트림의 수소화 처리와 함께 사용되는 바의 이들 가혹한 조작 조건은 약 300°C 내지 약 400°C, 특정 구체예에서는 약 320°C 내지 약 400°C 범위의 온도; 약 20 바 내지 약 100 바, 특정 구체예에서는 약 40 바 내지 약 80 바 범위의 반응 압력; 약 35 바 초과, 특정 구체예에서는 약 35 바 내지 약 75 바 범위의 수소 부분압; 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 6 h⁻¹, 특정 구체예에서는 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 4.0 h⁻¹ 범위의 LHSV; 및 약 100 SLt/Lt 내지 약 1000 SLt/Lt, 특정 구체예에서는 약 300 SLt/Lt 내지 약 800 SLt/Lt 범위의 수소 공급 속도를 포함한다.

[0054] 적절한 방향족 수소화 구역 장치는 소정 체류 시간 및 조작 조건을 유지할 수 있는 임의의 적절한 반응 장치를 포함한다. 일반적으로, 방향족 수소화 구역에 대한 조작 조건은 약 250°C 내지 약 400°C, 특정 구체예에서는 약 280°C 내지 약 330°C 범위의 온도; 약 40 바 내지 약 100 바, 특정 구체예에서는 약 60 바 내지 약 80 바 범위의 반응 압력; 약 35 바 초과, 특정 구체예에서는 약 35 바 내지 약 75 바 범위의 수소 부분압; 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 10 h⁻¹, 특정 구체예에서는 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 4.0 h⁻¹ 범위의 LHSV; 및 약 100 SLt/Lt 내지 약 1000 SLt/Lt, 특정 구체예에서는 약 300 SLt/Lt 내지 약 800 SLt/Lt 범위의 수소 공급 속도를 포함한다.

[0055] 방향족 수소화 구역은 원소 주기율표의 VI, VII 또는 VIIIB 족으로부터의 활성 금속(들)을 포함하는 1 이상의 방향족 수소화 촉매를 이용한다. 특정 구체예에서, 활성 금속 성분은 통상적으로 지지체, 예컨대 알루미늄, 실리카, 실리카 알루미늄, 제올라이트, 산화티탄, 마그네시아, 산화붕소, 지르코니아 및 클레이 상에 증착되거나 아니면 혼입된 팔라듐 및 백금 금속 또는 금속 화합물 중 1 이상이다. 활성 금속은 또한 적절한 지지체, 예컨대 알루미늄 상에 증착된 조합된 니켈 및 몰리브덴일 수 있다. 금속(들)의 농도는 촉매 생성물 중에 약 0.01 W% 내지 약 10 W% 범위에 있다. 특정 구체예에서, 수소화 구역은 알루미늄 베이스 상에 지지된 백금 및 팔라듐 중 1 이상을 포함하는 수소화 처리 촉매를 사용한다.

[0056] 방향족 분리 장치는 일반적으로 선택적인 방향족 추출을 기초로 한다. 예컨대, 방향족 분리 장치는 일반적으로 방향족이 부족한 스트림 및 일반적으로 방향족이 풍부한 스트림으로 공급물을 분배할 수 있는 적절한 용매 추출 방향족 분리 장치일 수 있다.

[0057] 도 4에 도시된 바와 같이, 방향족 분리 장치(222)는 방향족의 용매 추출을 수행하고 공정에 재사용하기 위한 용

매를 회수하기 위한 적절한 유닛 조작부를 포함할 수 있다. 추출물 스트림(248)으로서 제2의 일반적으로 방향족이 풍부한 분획으로부터 제1의 방향족 부족 분획이 라피네이트 스트림(246)으로서 분리되는 방향족 추출 용기(244)에 공급물(221)이 운반된다. 용매 공급물(250)이 방향족 추출 용기(244)로 도입된다.

[0058] 추출 용매의 일부는 또한 예컨대 약 0 W% 내지 약 15 W%[스트림(246)의 총량 기준], 특정 구체예에서는 약 8 W% 미만 범위로 스트림(246)에 존재할 수 있다. 스트림(246)에 운반된 용매가 소정량 또는 미리 정해진 양을 초과하는 조작에서, 용매를 예컨대 플래싱 또는 스트리핑 유닛(252) 또는 다른 적절한 장치를 이용하여 탄화수소 생성물로부터 제거할 수 있다. 플래싱 유닛(252)으로부터 나오는 용매 스트림(254)은 예컨대 서지(surge) 드림(256)을 거쳐 방향족 추출 용기(244)에 재순환될 수 있다. 초기 용매 공급물 또는 보급 용매(make-up solvent)는 스트림(262)을 거쳐 도입될 수 있다. 방향족 부족 스트림(223)은 플래싱 유닛(252)으로부터 배출된다.

[0059] 또한, 추출 용매의 일부는 또한 예컨대 약 70 W% 내지 약 98 W%[스트림(250)의 총량 기준], 바람직하게는 약 85 W% 미만 범위로 스트림(248)에 존재할 수 있다. 스트림(248)에 존재하는 용매가 소정량 또는 미리 정해진 양을 초과하는 구체예에서는, 용매를 플래싱 또는 스트리핑 유닛(258) 또는 다른 적절한 장치를 이용하여 예컨대 도 4에 도시된 바와 같이 탄화수소 생성물로부터 제거할 수 있다. 플래싱 유닛(258)로부터 나오는 용매(260)는 예컨대 서지 드림(256)을 거쳐 방향족 추출 용기(244)로 재순환될 수 있다. 방향족 풍부 스트림(224)은 플래싱 유닛(252)으로부터 배출된다.

[0060] 용매의 선택, 조작 조건 및 용매와 공급물의 접촉 기전이 방향족 추출의 수준에 대한 제어를 가능하게 한다. 예컨대, 푸르푸랄, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭시드를 포함하는 적절한 용매를 약 20:1, 특정 구체예에서는 약 4:1, 추가의 구체예에서는 약 1:1의 용매 대 오일 비로 제공할 수 있다. 방향족 분리 장치는 약 20°C 내지 약 120°C 범위, 특정 구체예에서는 약 40°C 내지 약 80°C 범위에서 조작될 수 있다. 방향족 분리 장치의 조작 압력은 약 1 바 내지 약 10 바 범위, 특정 구체예에서는 약 1 바 내지 3 바 범위일 수 있다. 본 명세서에 기재된 시스템 및 공정의 특정 구체예에서 방향족 분리 장치로서 유용한 장치의 유형은 계단형 추출기 또는 차동 추출기를 포함한다.

[0061] 계단형 추출기의 예는 도 5에 개략 도시된 믹서-세틀러(mixer-settler) 장치이다. 믹서-세틀러 장치(322)는 터빈 또는 프로펠러 교반기(382) 및 1 이상의 배플(384)을 삽입한 수직형 탱크(380)를 포함한다. 충전 입구(386, 388)는 탱크(380)의 상부에 위치하고, 출구(390)는 탱크(380)의 하부에 위치한다. 추출되는 공급 원료는 입구(386)를 거쳐 용기(380)에 충전되고, 적절량의 용매가 입구(388)를 거쳐 첨가된다. 교반기(382)는 용매와 충전 원료를 친밀히 혼합시키기에 충분한 시간 동안 기동되고, 혼합 주기의 종결시에, 교반기가 정지되고, 밸브(392)의 제어에 의해, 내용물의 적어도 일부가 배출되고 세틀러(394)에 통과된다. 상이 세틀러(394)에서 분리되어, 방향족 부족 탄화수소 혼합물을 함유하는 라피네이트상 및 방향족 풍부 혼합물을 함유하는 추출물상이 각각 출구(396, 398)를 거쳐 배출된다. 일반적으로, 믹서-세틀러 장치는 회분식으로 이용될 수 있거나, 또는 복수의 믹서-세틀러 장치를 연속식으로 작동하도록 단계화할 수 있다.

[0062] 다른 계단형 추출기는 원심 접촉기이다. 원심 접촉기는 비교적 낮은 체류 시간에 특징이 있는 고속의 회전 기계이다. 원심 장치에서의 단의 수는 보통 하나이지만, 단단을 갖는 원심 접촉기도 사용할 수 있다. 원심 접촉기는 혼합물을 교반하여 계면적을 증가시키고 물질 전달 저항을 감소시키기 위해 기계적 장치를 이용한다.

[0063] 구역(22)에서 방향족 추출 장치로서 사용하기에 또한 적절한 차동 추출기("연속 접촉 추출기"로도 공지됨)의 다양한 유형은 원심 접촉기, 및 트레이 컬럼, 스프레이 컬럼, 충전탑, 회전 디스크형 접촉기 및 펄스 컬럼과 같은 접촉식 컬럼을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0064] 접촉식 컬럼은 다양한 액체-액체 추출 조작에 적절하다. 충전, 트레이, 스프레이 또는 다른 액적 형성 기전 또는 다른 장치를, 2개의 액체상(즉, 용매상 및 탄화수소상)이 접촉하는 표면적을 증가시키는 데에 사용하며, 이는 유로의 유효 길이도 증가시킨다. 컬럼 추출기에서, 더 낮은 점도를 갖는 상이 통상적으로 연속상으로서 선택되며, 방향족 추출 장치의 경우 이는 용매상이다. 특정 구체예에서, 더 높은 유속을 갖는 상을 분산시켜 더 많은 계면적 및 난류를 생성시킬 수 있다. 이는 소정의 습윤 특성을 갖는 건조물(construction)의 적절한 재료를 선택하여 달성된다. 일반적으로, 수상은 금속 표면을 습윤시키고, 유기상은 비금속 표면을 습윤시킨다. 추출기의 길이 방향을 따른 흐름 및 물성의 변화도, 추출기 및/또는 특이적 구성의 유형, 재료 또는 건조물, 및 충전재 유형 및 특성, 예컨대 평균 입자 크기, 형상, 밀도, 표면적 등의 선택에 있어서 고려될 수 있다.

[0065] 트레이 컬럼(422)이 도 6에 개략 도시되어 있다. 컬럼(422)의 바닥에 있는 경질 액체 입구(488)는 액상 탄화수소를 수용하고, 컬럼(422)의 상부에 있는 중질 액체 입구(490)는 액상 용매를 수용한다. 컬럼(422)은 복수의 트

레이(480) 및 관련 하강 유로(482)를 포함한다. 상부 높이 베플(484)은 컬럼(422)에서 이전 추출 단계를 거친 액상 탄화수소로부터 들어오는 용매를 물리적으로 분리한다. 트레이 컬럼(422)은 단단식 카운터-전류 접촉기이다. 연속 용매상의 축 혼합이 영역(486)에서 트레이(480) 사이에서 일어나고, 분산이 각각의 트레이(480)에서 일어나 용매상로의 용질의 효과적인 물질 전달이 일어난다. 트레이(480)는 직경이 약 1.5 내지 4.5 mm 범위인 천공을 갖는 체판일 수 있으며, 약 150-600 mm 이격될 수 있다.

[0066] 경질 탄화수소 액체는 각각의 트레이(480)에서 천공을 통과하여 미세 액적의 형태로 나온다. 미세 탄화수소 액적은 연속 용매상을 통해 떠올라, 계면층(496)에 유착되고, 재차 상부 트레이(480)를 통해 분산된다. 용매가 각각의 플레이트를 가로질러 통과하여 하강 유로(482)를 거쳐 상부 트레이(480)로부터 하부 트레이(480)로 하향 유동한다. 컬럼(422)의 상부에 주(principal) 계면(498)이 유지된다. 방향족 부족 탄화수소 액체가 컬럼(422)의 상부에서 출구(492)로부터 제거되고, 방향족 풍부 용매 액체가 컬럼(422)의 바닥으로부터 출구(494)를 통해 배출된다. 트레이 컬럼은 효율적인 용매 전달 장치이며, 특히 낮은 계면 장력의 시스템에 바람직한 적절한 액체 취급능 및 추출 효율을 갖는다.

[0067] 탄화수소 공급물로부터 방향족을 추출하기에 적절한 유닛 조작부의 추가의 유형은 충전층(packing bed) 컬럼이다. 도 7은 탄화수소 입구(590) 및 용매 입구(592)를 갖는 충전층 컬럼(522)의 개략도이다. 충전 영역(588)이 지지판(586) 위에 제공된다. 충전 영역(588)은 폴 링(Pall ring), 래쉬 링(Raschig ring), 캐스케이드 링(Cascade ring), 인탈록스 새들(Intalox saddle), 벌 새들(Berl saddles), 슈퍼 인탈록스 새들(super Intalox saddle), 슈퍼 벌 새들, 데미스터 패드(Demister pad), 미스트 제거기, 텔러렛(tellerette), 카본 그래파이트 랜덤 패킹, 다른 유형의 새들 및 이들 충전재 중 1 이상의 조합을 비롯한 기타를 포함하나 이에 한정되지 않는 적절한 충전재를 포함한다. 연속 용매상에 의해 완전히 습윤되도록 충전재를 선택한다. 충전 영역(588)의 상부 위쪽 높이에서 입구(592)를 거쳐 도입된 용매는 하향 유동하여, 충전재를 습윤시키고, 충전 영역(588) 내 빈 공간의 대부분을 충전한다. 나머지 빈 공간이, 연속 용매상을 통해 떠올라 유착하여 충전층 컬럼(522)의 상부에서 액체-액체 계면(598)을 형성하는 탄화수소 액체의 액적으로 채워진다. 방향족 부족 탄화수소 액체가 컬럼(522)의 상부에서 출구(594)로부터 제거되고, 방향족 풍부 용매 액체가 컬럼(522)의 하부에서 출구(596)를 통해 배출된다. 충전재는 액적의 유착 및 재형성을 초래하는 상 접촉을 위한 큰 계면적을 제공한다. 충전탑에서의 물질 전달 속도는 비교적 빠르는데, 왜냐하면 충전재가 연속상의 재순환을 늦추기 때문이다.

[0068] 본 명세서의 시스템 및 방법에서 방향족 추출에 적절한 장치의 추가의 유형은 회전식 디스크 접촉기를 포함한다. 도 8은 미국 뉴저지주 파라무스 소재의 Koch Modular Process Systems로부터 상업적으로 입수 가능한 Scheibel® 컬럼으로 공지된 회전식 디스크 접촉기(622)의 개략도이다. 당업자는 올드슈-러쉬톤(Oldshue-Rushton) 컬럼 및 쿠니(Kuhni) 추출기를 포함하나 이에 한정되지 않는 다른 유형의 회전식 디스크 접촉기를 본 명세서의 시스템 및 방법에 포함되는 방향족 추출 유닛으로서 이용할 수 있음을 이해할 것이다. 회전식 디스크 접촉기는 기계적으로 교반되는 카운터-전류 추출기이다. 통상적으로 도 5와 관련하여 기재된 바와 같은 터빈식 임펠러보다 훨씬 고속으로 구동하는 회전식 디스크 기전에 의해 교반이 제공된다.

[0069] 회전식 디스크 접촉기(622)는 컬럼의 바닥을 향해 있는 탄화수소 입구(690) 및 컬럼의 상부에 가까운 용매 입구(692)를 포함하며, 이는 일련의 내부 고정자 링(682) 및 외부 고정자 링(684)에 의해 형성된 다수의 구획으로 나뉜다. 각각의 구획은 컬럼 내부에서 고도의 난류를 생성시키는 회전 새프트(688)에 연결된, 중심에 위치한 수평 회전자 디스크(686)를 포함한다. 회전자 디스크(686)의 직경은 내부 고정자 링(682)의 개구보다 약간 작다. 통상적으로, 디스크 직경은 컬럼 직경의 33-66%이다. 디스크는 액체를 분산시키고, 외부 고정자 링(684)이 2개 상이 분리될 수 있는 조용한 구역을 형성하는 용기 벽(698)을 향해 액체를 외측으로 밀어낸다. 방향족 부족 탄화수소 액체가 컬럼(622)의 상부에서 출구(694)로부터 제거되고, 방향족 풍부 용매 액체가 컬럼(622)의 바닥에서 출구(696)를 통해 배출된다. 회전식 디스크 접촉기는 비교적 높은 효율성 및 용량을 유리하게 제공하고, 조작 비용이 비교적 낮다.

[0070] 본 명세서의 시스템 및 방법에서 방향족 추출에 적절한 장치의 추가 유형은 펄스 컬럼이다. 도 9는 복수의 충전판 또는 체판(788), 경질 상, 즉 용매, 입구(790), 중질 상, 즉 탄화수소 공급물, 입구(792), 경질 상 출구(794) 및 중질 상 출구(796)를 갖는 컬럼을 포함하는 펄스 컬럼 시스템(722)의 개략도이다.

[0071] 일반적으로, 펄스 컬럼 시스템(722)은 하강 유로가 없는 다수의 체판(788)을 갖는 수직형 컬럼이다. 체판(788)의 천공은 통상적으로 비맥동(non-pulsating) 컬럼보다 작다. 즉, 직경이 약 1.5 mm 내지 약 3.0 mm이다.

[0072] 왕복 펌프와 같은 펄스 생성 장치(798)는 빈번한 간격으로 컬럼의 내용물을 펄싱한다. 비교적 작은 진폭의 고속 왕복 모션이 액체상의 일반적인 흐름과 중첩된다. 코팅된 강철(예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌으로 코팅된 강

철)로 형성된 벨로스(bellows) 또는 다이어프램, 또는 임의의 다른 왕복성 맥동 기전을 이용할 수 있다. 5-25 mm의 펄스 진폭이 분당 100-260 사이클의 빈도와 함께 일반적으로 권유된다. 맥동은 상향 스트로크시 경질 액체(용매)를 중질 상(오일)으로 분산시키고, 하향 스트로크시 중질 액체상을 경질 상으로 분산한다. 컬럼은 이동부가 없으며, 낮은 축 혼합 효율 및 높은 추출 효율을 갖는다.

[0073] 펄스 컬럼은 통상적으로 비맥동 컬럼에 비해 1/3 미만의 이론단 수를 필요로 한다. 특정 유형의 왕복 기전이 도 10에 도시된 카(Karr) 컬럼에 사용된다.

[0074] **실시예**

[0075] **실시예 1.** 특성이 하기 표 1에 제공된, 180°C-370°C 범위에서 비등하는 경유 스트림을 단일 수소화 처리 반응기에서 수소화 탈황시켰다. 10 ppmw 황 디젤유를 얻기 위해, 수소화 처리기를 350°C, 1.5 h⁻¹의 액체 공간 속도 및 30 kg/cm² 수소 부분압에서 작동시켰다.

표 1

특성	단위	값
비중		0.8262
황	W%	1
질소	ppmw	63
ASTM D 2887	°C	
IBP	°C	84
5	°C	136
10	°C	162
30	°C	219
50	°C	267
70	°C	309
90	°C	351
95	°C	362
FBP	°C	375

[0076]

[0077] **실시예 2.** 동일한 경유를 2개의 분획, 즉 방향족 풍부 분획 및 방향족 부족 분획으로 분별하였다. 이들 분획의 황 함량 및 수율을 하기 표 2에 제공한다. 31 W%의 방향족만이 경유 스트림에 존재함을 알 수 있다. 나머지 69 W%는 방향족 부족 분획이었다. 즉, 파라핀 및 나프텐이 풍부하였다.

표 2

특성/분획	방향족 풍부	방향족 부족
수율, W%	31	69
황, W%	0.88	0.12

[0078]

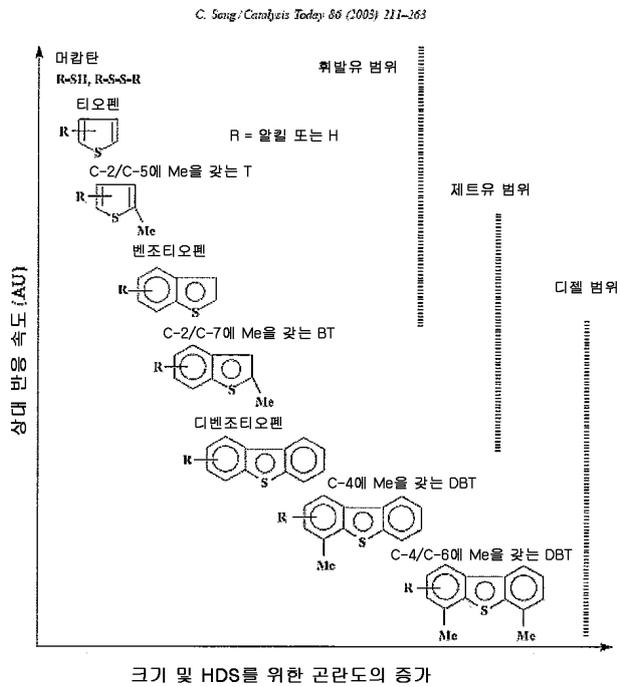
[0079] 방향족 풍부 분획 및 방향족 부족 분획을 개별 반응기에서 수소화 처리하여 10 ppmw 황 디젤을 생성시켰다. 동일한 30 kg/cm²의 수소 부분압 및 350°C의 조작 온도에서 양쪽 반응기에서의 촉매 요구량을 계산하였고, 가혹한 수소화 탈황 반응 구역에 대한 촉매 요구량은 비분별 경유 스트림의 70% 미만이었고, 온화한 수소화 탈황 반응 구역에 대한 촉매 요구량은 비분별 경유 스트림의 61% 미만이었다. 따라서, 촉매 및/또는 반응기 부피에 대한 전체 요구량이 33% 감소되었다.

[0080] **실시예 3.** 실시예 2에서와 동일한 경유 분획을, 특정 조작 조건이 동등한 수준으로 유지된 개별 반응기에서 수소화 처리하여 10 ppmw의 황을 함유하는 디젤유를 생성시켰다. 350°C의 온도, 1.5 h⁻¹의 액체 공간 속도의 조작 조건에서 양쪽 반응기에서의 수소 부분압을 계산하였다. 온화한 수소화 탈황 반응 구역에 대한 수소 부분압 요구량은 비분별 경유 스트림의 50% 미만이었고, 가혹한 수소화 탈황 반응 구역에 대한 수소 부분압 요구량은 비분별 경유 스트림보다 20% 초과하였다. 수소 부분압의 전체적인 감소가 67 부피%의 상대적인 수소 절약을 가져왔다.

[0081] 본 명세서의 방법 및 시스템을 상기 및 첨부 도면에서 설명하였지만, 변경이 가능함이 당업자에게는 명백할 것이고, 본 발명의 보호 범위는 하기 청구 범위에 의해 한정되어야 한다.

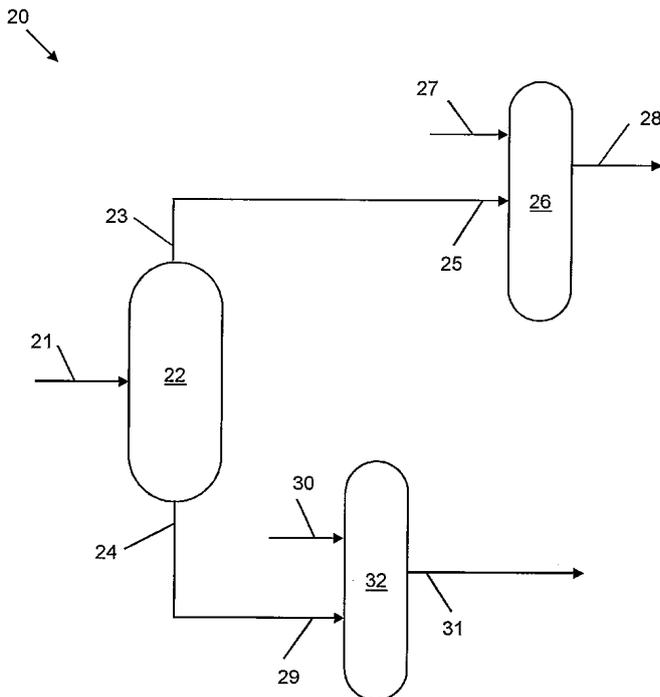
도면

도면1

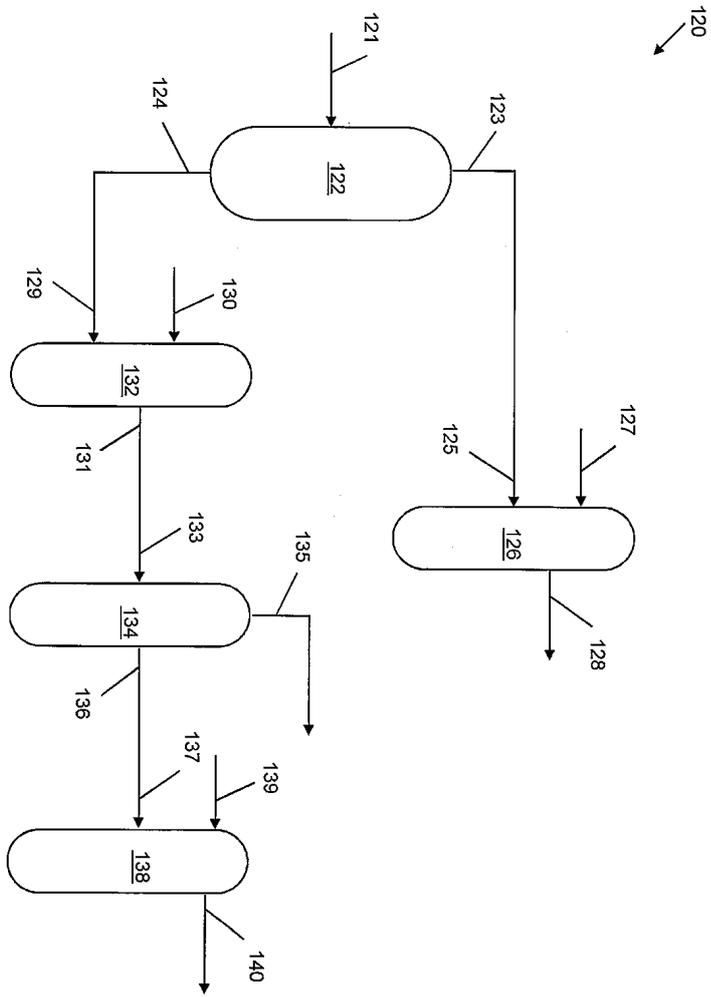


종래 기술

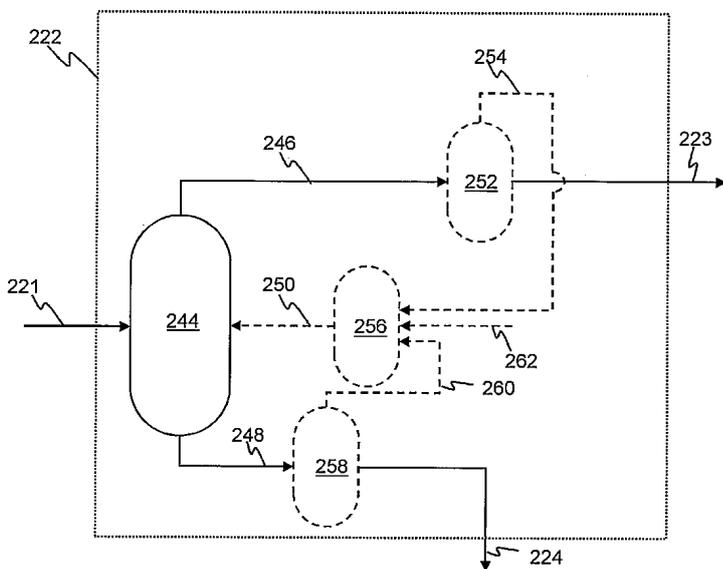
도면2



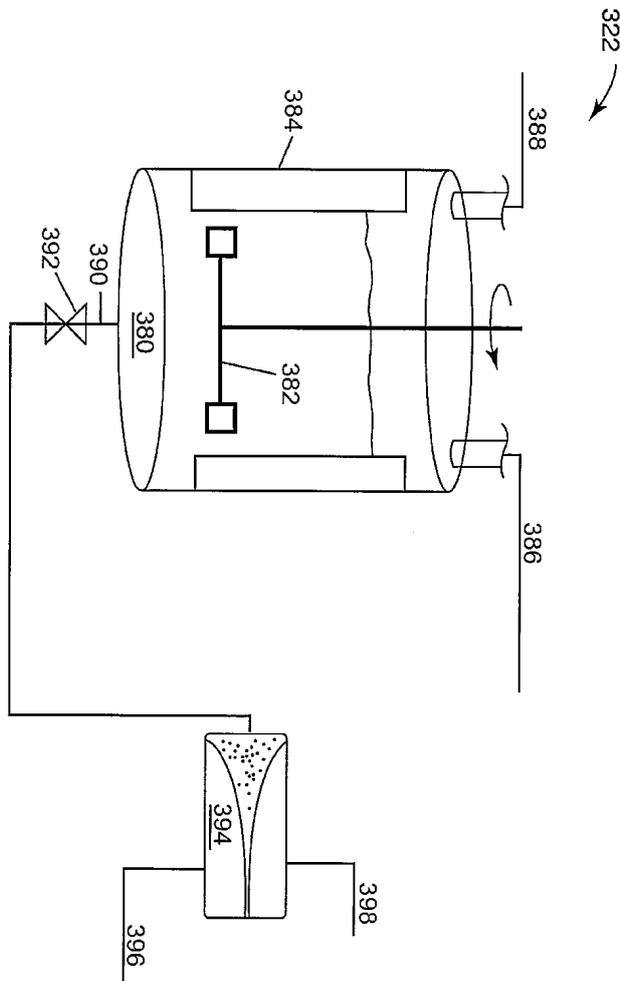
도면3



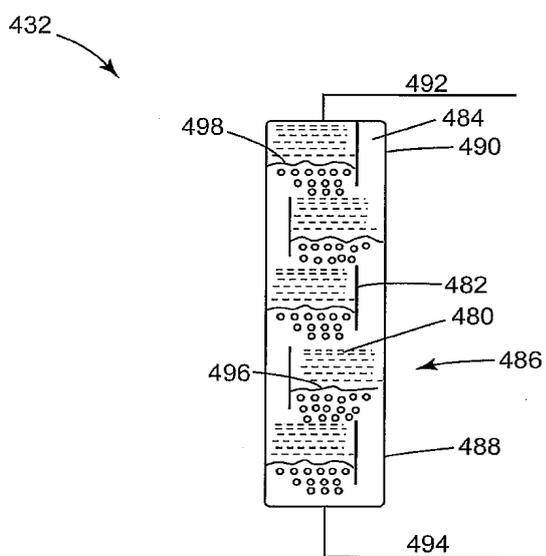
도면4



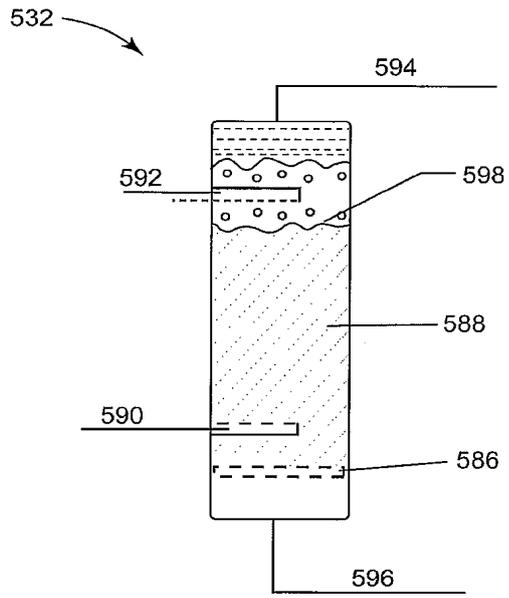
도면5



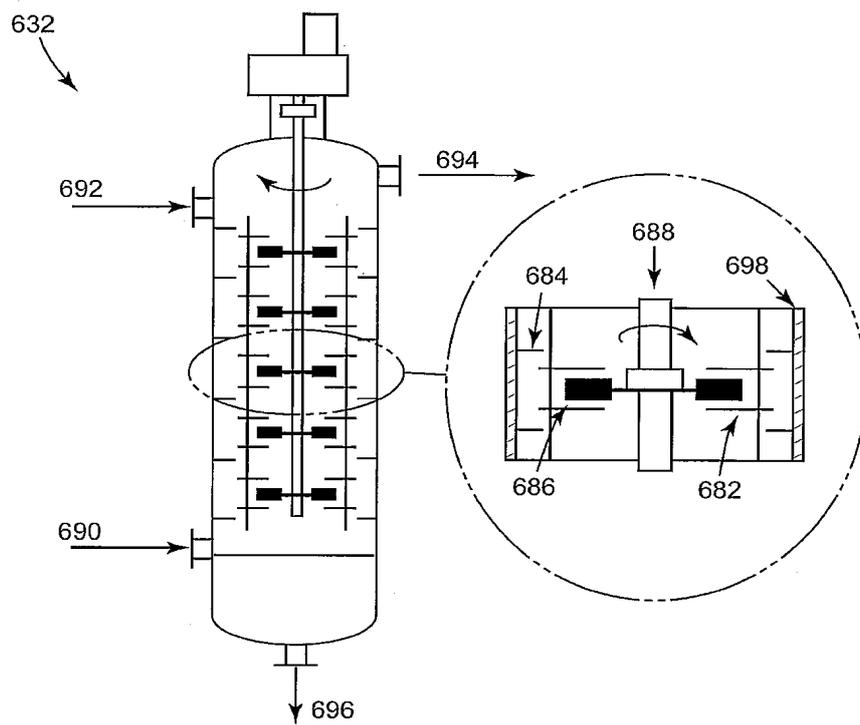
도면6



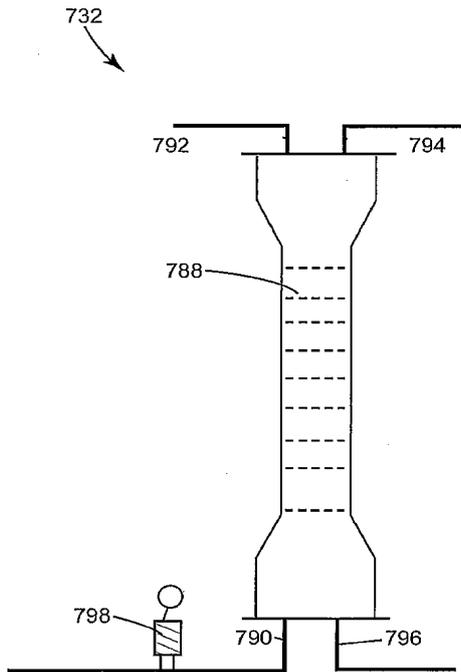
도면7



도면8



도면9



도면10

