

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 5월 2일 (02.05.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/062301 A2

- (51) 국제특허분류:
C10G 21/16 (2006.01) C10G 67/04 (2006.01)
C10G 21/28 (2006.01) C07C 7/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/008748
- (22) 국제출원일: 2012년 10월 24일 (24.10.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0108624 2011년 10월 24일 (24.10.2011) KR
- (71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 110-110 서울시 종로구 종로 26(서린동, SK 빌딩), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김철중 (KIM, Cheol Joong); 305-762 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 510 동 1502 호, Daejeon (KR). 신지선 (SHIN, Jee Sun); 152-090 서울시 구로구 개봉동 288-8 3 동 7 만 3 층, Seoul (KR). 오승훈 (OH, Seung Hoon); 135-270 서울시 강남구 도곡동 SK 리더스뷰 1307 호, Seoul (KR). 김덕한 (KIM, Duck Han); 305-728 대전시 유성구 전민동 세종아파트 103 동 1504 호, Daejeon (KR). 박성범 (PARK, Sung Bum); 305-769 대전시 유성구 지족동 열매마을 1 단지 105 동 1502 호, Daejeon (KR). 김도완 (KIM, Do Woan); 305-

741 대전시 유성구 관평동 한화꿈에그린 3 차 1006 동 1104 호, Daejeon (KR). 이승우 (LEE, Seung Woo); 302-782 대전시 서구 둔산 3 동 국화아파트 505 동 501 호, Daejeon (KR). 고강석 (KO, Kang Seok); 301-824 대전시 중구 선화동 152-1 선호아파트 101 동 510 호, Daejeon (KR). 박은희 (PARK, Eun Hee); 302-776 대전시 서구 둔산 2 동 향촌아파트 105 동 306 호, Daejeon (KR). 박광수 (PARK, Kwang Soo); 305-712 대전시 유성구 원촌동 SK 기술원 기숙사 305 호, Daejeon (KR). 이준식 (LEE, Joon Sik); 305-761 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 212 동 1304 호, Daejeon (KR). 김경록 (KIM, Gyung Rok); 305-761 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 303 동 1502 호, Daejeon (KR). 황윤맹 (HWANG, Yoon Mang); 305-729 대전시 유성구 전민동 청구나래아파트 108 동 1304 호, Daejeon (KR). 최선 (CHOI, Sun); 305-500 대전시 유성구 용산동 아너스빌 109 동 101 호, Daejeon (KR). 박삼룡 (PARK, Sam Ryong); 305-748 대전시 유성구 도룡동 스마트시티 201 동 801 호, Daejeon (KR).

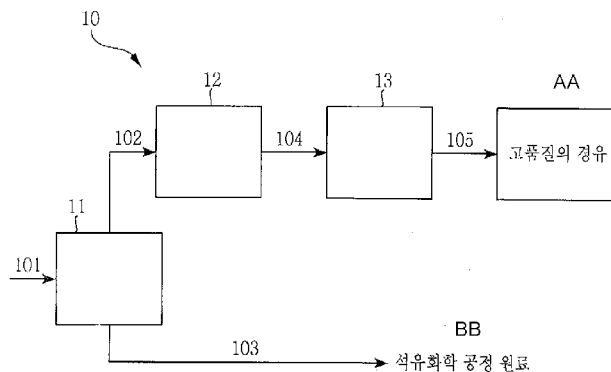
(74) 대리인: 청운특허법인 (LEE & PARK); 137-872 서울시 서초구 반포대로 112, 6 층(서초동, 장생빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR DECREASING AROMATICS IN MIDDLE DISTILLATES AND PRODUCING HIGH QUALITY LIGHT OIL

(54) 발명의 명칭 : 중간 유분 내 방향족 저감 및 고품질 경유의 제조 방법



AA ... High quality light oil
BB ... Petrochemical process raw material

(57) Abstract: In embodiments of the present invention, a method is provided for isolating aromatic compounds contained in a middle distillate by means of solvent extraction using a specific solvent, and a method is provided for producing a high quality light oil (diesel) from a middle distillate in which aromatics have been reduced by means of the solvent extraction.

(57) 요약서: 본 발명의 구체예에서는 중간 유분(middle distillate) 내에 함유된 방향족 화합물을 특정 용매에 의한 용매 추출에 의하여 분리하는 방법, 그리고 상기 용매 추출에 의하여 방향족이 감소된 중간 유분으로부터 고품질 경유(diesel)를 제조하는 방법이 제공된다.

WO 2013/062301 A2



CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 중간 유분 내 방향족 저감 및 고품질 경유의 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 중간 유분 내 방향족 저감 및 고품질 경유의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 중간 유분(middle distillate) 내에 함유된 방향족 화합물을 특정 용매에 의한 용매 추출에 의하여 저감하는 방법, 그리고 상기 용매 추출에 의하여 방향족이 감소된 중간 유분으로부터 고품질 경유(diesel)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재, 대기 환경 및 지구 온난화 방지를 위하여 다양한 대체 에너지가 개발되고 있음에도 불구하고, 자동차용 연료 시장에 있어서는 여전히 휘발유 및 경유 중심의 시장 구조가 유지될 것으로 전망되고 있으며, 특히 경유에 대한 수요는 지속적으로 증가하는 경향이 있다.
- [3] 그러나, 최근에는 강화된 성능뿐만 아니라 친환경 추세에 부합하는 연료가 시장에서 주목받고 있으며, 특히 연료 내 황 및 방향족 함량의 저감, 그리고 저온 성상의 개선 요구가 높은 실정이다. 특히, 경유의 경우, 2005년에서 2010년경에 황 함량 50 ppm 또는 10 ppm 이하의 초저유황 경유가 선진국 및 국내 시장으로 도입되었다. 예를 들면, 2005년 유럽연합 내에서 시판되는 연료에 대한 황 함량의 규격은 50 wppm 이하이고, 또한 2006년 6월 1일자로 시행되는 미국 환경 보호국(EPA) 규제안에 따르면, 경유 내 황 함량을 15 wppm 이하로 저감할 것을 요구하고 있는 바, 유럽 및 아시아와 같은 다른 주요 연료 시장에서도 유사한 저황 경유 규격이 시행되고 있다.
- [4] 또한, 증류유(distillate fuel) 내에 함유된, 다중고리를 갖는 방향족(multi-ring aromatics)을 비롯한 방향족 화합물의 총량을 일정 수준 이하로 요구하는 규격이 등장하고 있다. 예를 들면, CARB(California Air Resources Board) 기준 디젤 및 스웨덴 Class 1 디젤에 대한 허용가능한 최대 방향족 함량은 각각 10 vol.% 및 5 vol.%이다. 이후에도 방향족 함량, 증류성상, 저온필터 막힘점, 유동점 등에 대한 새로운 규격이 추가되거나 지속적으로 강화될 것으로 예상된다.
- [5] 이와 관련하여, 현재 규격 및 장래 예상되는 규격을 하기 표 1에 나타내었다.
- [6] 표 1

[Table 1]

구분	품질 항목	현재	장래	비고
환경	방향족(wt.%)	30 이하	15 이하	WWFC Category 4 수준
	다환 고리 방향족(wt.%)	5 이하	2 이하	WWFC Category 4 수준
	유황(wt. ppm)	10 이하	10 이하	WWFC Category 4 도달
	밀도(kg/m ³)	815~835	815~835	WWFC Category 4 도달
	세탄가(또는 세탄지수)	52 이상 (동결기 48 이상)	55 이상 (동결기 52 이상)	WWFC Category 4 수준
	유회성(°)	400 이하	400 이하	WWFC Category 4 도달
저온 성능	담점(CP, °)	-	-16 이하	유럽 극한지 Class 1 기준
	저온필터막힘점(CFPP, °)	-16 이하	-26 이하	유럽 극한지 Class 1 기준
	유동점(°)	-17.5 이하	-30 이하	일본 JIS 2240 특 3호 기준

- [7] 특히, 관련 연구 결과에 따르면, 경유 내 방향족 성분의 함량이 높을 경우, 세탄가를 낮추는 요인으로 작용하여 발화 지연(ignition delay) 시간을 증가시키고, 그 결과 배기가스 내 일산화탄소 및 미연소 탄화수소의 양을 증가시킨다고 알려져 있다.
- [8] 탈황 및/또는 탈방향족과 관련한 대표적인 공정기술로는 1990년 초반에 황 및 방향족 함량의 저감을 목적으로 개발된 SynSat 공정, 그리고 2000년 전후에 HDA(hydro-dearomatization) 촉매 기술을 기초로 개발된 HDS-HDA 공정기술을 들 수 있다. 상술한 수소화 탈방향족 공정의 경우, 과량의 수소가 요구되므로 별도의 수소 플랜트 확보가 필수적이며, 압력이 높을수록 수소화가 잘 일어나므로 고압 수소화 공정으로 구성하는데, 이에 따라 공정 설비 제작 비용이 높다.
- [9] 또한, 상기 언급된 공정기술은 과도한 수소 소모량에 의한 운전비용 증가 및 기존 탈황공정에 대한 대규모 개조 또는 신규 공정 설비의 도입 등의 대규모 투자가 불가피하다. 더욱이, 종래에 알려진 중간 유분에 대한 탈황 및 디옥싱 반응 공정에 의하여 경유(diesel)를 제조할 경우, 최근의 강화되는 저온 성상 규격을 만족하기 위하여는 WAFI(Wax Anti-settling Flow Improver) 등과 같은 고가의 첨가제를 사용할 필요성이 있었다. 이와 관련하여, 연료의 저온 성능 역시 중대한 고려요소로서 미국 등에서는 담점(cloud point), 저온필터막힘점(cloud filter plugging point; CFPP), 그리고 기타 지역에서는 유동점(pour point)이 저온 성능을 평가하는 표시로 활용되고 있다.
- [10] 한편, 연료 내의 황 및/또는 방향족 함량 저감 기술로서 용매 추출 방식이 알려져 있는 바, 용매의 황 및/또는 방향족에 대한 선택도를 이용하여 연료 내 황 및/또는 방향족을 추출하는 방식이다(미국특허번호 제3,985,644호, 제5,527,448호, 제6,638,419호 등). 이러한 용매 추출은 윤활기유 제조 공정을 중심으로 연료유에 대하여도 사용되어 왔는데, 이때 사용되는 추출 용매로서 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 모노메틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드,

N-메틸-피롤리돈, 디메틸 설펍사이드, 피푸랄, 페놀, 아세톤 등이 알려져 있다(미국특허번호 제7,314,545호, 제7,132,043호, 제4,179,362호 등). 또한, 종래의 연료유에 대한 용매 추출 공정 중 상당수는 연료 내 유기 황 화합물을 산화제에 의하여 산화시켜 설펍(Sulfone) 형태로 전환시킨 다음, 이를 용매 추출에 의하여 분리 제거하는 기술이다.

- [11] 그러나, 종래에 알려진 용매 추출 공정의 경우, 사용된 추출 용매의 추출능 한계로 인하여 보다 엄격해진 방향족 함량에 대한 규격을 충족시키기 곤란하였으며, 규격을 충족하기 위하여는 후단에서 수소화 공정, 특히 수첨처리 단계를 수행하면서 상대적으로 많은 량의 수소를 소모하고 가혹한 조건 하에서 방향족 성분을 포화시켜 제거할 수밖에 없기 때문에 방향족 성분의 손실은 불가피하다. 그 결과, 추출된 방향족 성분을 벤젠, 톨루엔 및/또는 자일렌과 같은 화학 산업의 기초 원료로서 회수하여 고부가화 할 가능성은 낮게 된다.

- [12] 따라서, 용매 추출을 통하여 황 및/또는 방향족, 특히 방향족 성분의 제거 시 용매의 선정은 중요한 고려사항으로서, 보다 엄격해진 규격을 충족하고 분리 회수 및 후단 공정에 소요되는 비용을 낮추기 위하여는 현재까지 알려진 용매에 비하여 우수한 특성을 갖는 용매를 사용할 필요성이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명에서 제공되는 구체예에서는 중간 유분 내 방향족 성분을 용매 추출에 의하여 효과적으로 저감시키는 방법이 제공된다.
- [14] 또한, 본 발명에서 제공되는 다른 구체예에서는 상기 용매 추출에 의하여 방향족 함량이 저감된 중간 유분으로부터 고품질 경유(diesel)를 제조하는 방법이 제공된다.

과제 해결 수단

- [15] 본 발명에 따라 제공되는 구체예의 제1 면(aspect)에 따르면,
- [16] a) 방향족 함유 중간 유분을 용매 추출하여 방향족이 감소된 중간 유분을 포함하는 라피네이트(raffinate), 및 방향족이 풍부한 유분과 용매를 포함하는 엑스트랙트(extract)를 형성하는 단계;
- [17] b) 상기 엑스트랙트로부터 상기 라피네이트를 분리하는 단계; 및
- [18] c) 상기 라피네이트로부터 상기 방향족이 감소된 중간 유분을 분리하여 회수하는 단계;
- [19] 를 포함하며,
- [20] 여기서, 상기 용매는 하기의 요건을 충족하는 중간 유분 내 방향족의 저감 방법이 제공된다:
- [21] (i) 약 0.95 내지 약 1.2의 밀도(g/cm^3 , 15°C),
- [22] (ii) 약 35 내지 약 150의 비점($^\circ\text{C}$), 및
- [23] (iii) 약 17 내지 약 22의 용해도 파라미터(solubility parameter; $(\text{J/cm}^3)^{1/2}$).

- [24] 본 발명의 예시적인 구체예에 따르면, 상기 추출 용매로서 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate; DMC)를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [25] 본 발명의 예시적인 구체예에 따르면, 상기 단계 c)에서 상기 방향족이 저감된 중간 유분이 분리된 라피네이트 중 소량의 잔류 용매를 회수한 다음, 단계 a)로 리사이클하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [26] 본 발명의 예시적인 구체예에 따르면, 상기 엑스트랙트로부터 방향족 함량이 풍부한 유분 및 용매를 분리하고, 상기 분리된 용매를 단계 a)로 리사이클하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [27] 본 발명의 예시적인 구체예에 따르면, 상기 용매 추출 단계에서 용매/중간 유분의 중량 비는 약 8 이하, 구체적으로는 약 1 내지 약 5, 보다 구체적으로는 약 1.5 내지 약 4의 범위일 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명의 예시적인 구체예에 따르면, 상기 용매 추출 단계는 약 1 내지 10 기압, 보다 구체적으로는 상압, 그리고 약 10 내지 45 °C, 보다 구체적으로는 약 15 내지 40 °C에서 수행될 수 있다.
- [29] 본 발명에 따라 제공되는 구체예의 제2 면(aspect)에 따르면,
- [30] a) 방향족 함유 중간 유분을 용매 추출하여 방향족이 감소된 중간 유분을 포함하는 라피네이트(raffinate), 및 방향족이 풍부한 유분과 용매를 포함하는 엑스트랙트(extract)를 형성하는 단계;
- [31] b) 상기 엑스트랙트로부터 상기 라피네이트를 분리하는 단계; 및
- [32] c) 상기 라피네이트로부터 상기 방향족이 감소된 중간 유분을 분리하여 회수하는 단계; 및
- [33] d) 상기 방향족이 감소된 중간 유분의 적어도 일부분에 대한 수소화 전환 단계;
- [34] 를 포함하며,
- [35] 여기서, 상기 추출 용매는 하기의 요건을 충족하는 경유의 제조방법이 제공된다:
- [36] (i) 약 0.95 내지 약 1.2의 밀도(g/cm³, 15°C),
- [37] (ii) 약 35 내지 약 150의 비점(°C), 및
- [38] (iii) 약 17 내지 약 22의 용해도 파라미터(solubility parameter; (J/cm³)^{1/2}).
- [39] 본 발명의 예시적 구체예에 따르면, 상기 수소화 전환 단계는 수첨처리 단계 및/또는 수소화 디와싱 단계를 포함할 수 있다.
- [40] 본 발명의 예시적 구체예에 따르면, 상기 제조된 경유는 적어도 약 20°C의 ΔCP, 적어도 약 57의 세탄지수(centane index), 약 -20 °C 이하의 저온필터 막힘점(cold filter plugging point; CFPP), 및 약 15 중량% 이하의 총 방향족 함량을 가질 수 있다.
- [41] 더 나아가, 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 상기 경유는 약 75 내지 90°C의 플래쉬 포인트 범위를 가질 수 있고, 그리고/또는 다환고리 방향족 함량은 약 0.3 중량% 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [42] 본 발명의 구체예에서 제공되는, 중간 유분 내 방향족의 저감 방법은 종래의 윤활기유 또는 연료유 용매 추출에 사용된 용매에 비하여 특히 중간 유분에 선택적으로 작용하여 이에 함유된 방향족 성분에 대한 추출능이 높기 때문에 최근 보다 엄격해진 경우 내 방향족 함량 규격을 용이하게 충족시킬 수 있을 뿐만 아니라, 밀도 차이에 의한 신속한 상 분리 특성 등으로 인하여 분리 회수 면에서 편리하다. 특히, 아세톤 등에 비하여 증기압이 상대적으로 낮기 때문에 용매 회수를 위한 고압 설비의 필요성이 낮은 장점을 갖는다. 더 나아가, 방향족에 대한 높은 선택도로 인하여, 종래에 알려진 용매에 비하여 적은 양으로도 중간 유분 내 방향족 함량을 현저히 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라, 후단의 수소화전환 반응 수행시 수소의 소모량, 그리고 공정 가혹도를 낮출 수 있고 고가의 첨가제(WIFI 등) 사용 없이도 저온정상 규격을 만족시킬 수 있다.
- [43] 따라서, 향후 광범위한 상용화가 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [44] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따라 중간 유분을 용매 추출하여 회수한 방향족이 감소된 중간 유분을 수소화 전환(수첨처리 및 수소화 디와싱)에 의하여 경유를 제조하는 개략적인 공정을 도시하는 도면이고;
- [45] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 중간유분에 대한 용매 추출 테스트를 수행하기 위한 실험 장치를 도시하는 도면이고;
- [46] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 측정된 용매 종류 별 총 방향족 추출율을 나타내는 그래프이고;
- [47] 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따라 용매 종류 별 용매/중간유분의 중량비(S/F)을 변화시키면서 얻은 방향족 추출율(총 방향족 추출율 및 단일고리 방향족 추출율)을 나타내는 그래프이고;
- [48] 도 5는 본 발명의 실시예 3에 따라 용매 종류 별 황(S) 추출율을 나타내는 그래프이고, 그리고
- [49] 도 6은 본 발명의 실시예 4에 따라 디메틸카보네이트(DMC) 및 아세톤을 각각 추출 용매로 사용한 경우, 추출 온도의 변화에 따른 총 방향족(Tot_Aro), 황(Sulfur) 및 질소(Nitrogen) 추출율을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [50] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [51] 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.
- [52] 본 명세서에 있어서, "중간 유분"이라는 용어는 통상적으로, 상압증류공정

과정에서 얻어지는 등유(kerosene; 비점 범위: 약 150~260°C) 또는 가스 오일 유분(gas oil; 비점 범위: 180~400°C)에 상당하는 비점 범위를 갖는 탄화수소 혼합물을 의미하는 것으로 이해될 수 있으며, 보다 구체적으로는 가스 오일 유분의 비점에 상당하는 탄화수소 혼합물을 의미할 수 있다.

[53] 본 명세서에 있어서, " ΔCP "는 공급원료(feedstock)와 최종 제조되는 경유 간의 담점 차이를 의미하며, 이때 담점(cloud point)은 유분 내 왁스 성분이 침전되기 시작하는 온도를 의미하는데, 예를 들면 ASTM D2500에 따라 측정될 수 있다.

[54] 본 명세서에 있어서, "세탄지수(cetane index)"는 발화 지연(ignition delay)의 평가 척도로서 세탄지수가 높을수록 발화 지연이 짧고 일산화탄소 및 미연소 탄화수소의 양이 감소한다. 세탄지수는 예를 들면 ASTM D-976에 의하여 측정될 수 있다.

[55] 본 명세서에 있어서, "저온필터 막힘점(cold filter plugging point; CFPP)"은 담점과 유사하게 저온에서 왁스 고형분의 형성을 측정하는 척도로서, 자동차의 시동성과 연관이 있으며, ASTM 6371-99에 의하여 측정될 수 있다.

[56] 본 명세서에 있어서, "플래쉬 포인트(flash point)"는 연료가 발화하는 최소 온도, 즉 휘발성의 정도를 나타내는 척도로서, ASTM D-93에 의하여 측정될 수 있다.

[57]

[58] 방향족 함유 중간유분

[59] 본 발명의 구체예에 있어서, 용매 추출은 중간 유분, 특히 방향족 함유 중간 유분에 대하여 수행되는 바, 이때 "방향족 함유 중간 유분"은 전형적으로 적어도 약 20 중량%, 구체적으로 약 20 내지 80 중량%, 보다 구체적으로 약 35 내지 60 중량%의 방향족을 함유하는 중간 유분을 의미할 수 있다.

[60] 또한, 최종 경유의 색상 등의 안정성에 영향을 미칠 수 있는 중간 유분 내 다고리 방향족 성분의 함량은 약 0.1 내지 약 10 중량%, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 약 8 중량% 범위일 수 있다. 상기 다고리 방향족 성분으로서 예를 들면 나프탈렌(Naphthalene), 페난트렌(Phenanthrene) 등이 있으며, 디벤조티오펜(DBT), 4-메틸-디벤조티오펜(mDBT), 4,6-디메틸-디벤조티오펜(dmDBT), 트리벤조티오펜 등과 같은 황-함유 다고리 방향족 성분 역시 이에 포함될 수 있다.

[61] 이러한 방향족 함유 중간 유분의 예로서 직류 경유 유분(straight run diesel fraction), 잔사 수첨탈황 디젤 유분(residue hydrodesulfurization diesel), 및 코커 가스 오일(coker gas oil)을 들 수 있다. 다만, 수첨분해(hydrocracking)로부터 얻어지는 경유(디젤) 유분은 일반적으로 수첨분해 과정 중 상당량의 방향족 성분이 포화되기 때문에 방향족 성분의 함량이 낮다. 따라서, 엄밀한 의미에서 본 구체예에서와 같이 방향족 분리 필요성이 낮으나, 경우에 따라서는(예를 들면, 방향족 함량이 일정 수준 이상인 경우) 용매 추출의 대상이 될 수도 있다.

[62] 한편, 본 구체예에 있어서 상기 방향족 함유 중간 유분의 밀도는, 예를 들면 약 0.8 g/ml 이상이고 0.95 g/ml 미만, 구체적으로 약 0.81 내지 0.9 g/ml 범위일 수

있으며, 황 및 질소 함량은 각각 약 3중량% 이하, 그리고 약 1 중량% 이하일 수 있다.

[63] 또한, 상기 중간 유분 내 n-파라핀 함량은 약 5 내지 약 30 중량%, 구체적으로 약 10 내지 25 중량% 범위일 수 있다.

[64]

[65] 추출 용매

[66] 본 발명에 따른 구체예에 따르면, 추출 용매로서 그 대상인 중간 유분의 정상, 중간 유분과 용매와의 상대적 물성(밀도, 비점 등의 차이), 중간 유분 내 방향족에 대한 용해도 등을 고려하여야 한다.

[67] 일반적으로, 원유는 비점이 커질수록 극성이 커지고, 불순물의 농도가 높아지는 경향이 있다. 전형적으로, 중간 유분은 원유의 비점구간 가운데, 약 160 내지 약 400°C로 중간 범위에서 분포하는 특성을 갖고 있어, 중간 수준의 극성(polarity)을 갖고 있는 바, 용매는 이러한 특성을 갖는 중간 유분에 특정적으로 작용하여 이에 함유된 방향족 성분을 높은 선택도로 추출할 수 있어야 한다. 또한, 용매 추출 후 중간 유분으로부터 용매 분리 및 회수(즉, 라피네이트로부터 방향족 감소 중간 유분 및 용매 분리, 익스트랙트로부터 방향족 풍부 유분 및 용매의 분리, 용매의 리사이클 등)가 용이하도록 적절한 물성 차이를 가질 필요가 있는 바, 구체적으로 중간 유분에 비하여 낮은 비점을 갖고 높은 밀도를 갖는 것이 바람직하다.

[68] 기존에 윤활기유 등의 용매 추출에 사용된 용매의 경우, 감압 가스 오일(Vacuum Gas Oil (VGO); 비점: 전형적으로, 약 400 내지 약 565°C)을 주로 원료로 사용하기 때문에, 원유 중, 중간 유분 내 방향족 추출을 위한 용매로서는 효과적으로 적용하기 곤란하였는데, 이는 본 발명에서 타겟으로 하는 중간 유분과 종래에 용매 추출이 널리 사용되었던 윤활기유 등과의 정상 차이로부터 기인한다.

[69] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 사용되는 추출 용매는 하기의 요건을 만족한다:

[70] (i) 밀도(g/cm³, 15°C): 약 0.95 내지 약 1.2, 바람직하게는 약 1.0 내지 약 1.1;

[71] (ii) 비점(°C): 약 35 내지 약 150, 바람직하게는 약 60 내지 약 120; 및

[72] (iii) 용해도 파라미터(solubility parameter, (J/cm³)^{1/2}): 약 17 내지 약 22, 바람직하게는 약 18 내지 약 21.

[73] 본 명세서에서, "용해도 파라미터"는 물질(용질과 용매) 간 상호 친화도(relative affinity)의 정도를 수치적으로 표현한 값으로서, 용해도(solubility)에 대한 지표로 활용되는 바, 극성 용해도 파라미터(polar solubility parameter), 수소 결합 용해도 파라미터(hydrogen bonding solubility parameter) 및 분산 용해도(dispersion solubility parameter)를 합한 값으로 나타낸다. 유사한 용해도 파라미터를 가질수록 물질 간 잘 섞일 수 있다.

[74] 용해도 파라미터에 대한 정의는 Barton, AFM (1991). Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2nd edition. CRC Press에 상세히

기재되어 있으며, 상기 문헌은 본 발명의 참고자료로서 포함된다. 이와 관련하여, 용해도 파라미터는 하기 수학적 식 1로 표현될 수 있다.

[75]

[76] [수학적 식 1]

[77] $\delta = \{(\Delta H_v - RT)/V_m\}^{0.5}$ [78] 여기서, ΔH_v 는 증발열($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)이고, R은 기체상수($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)이고, T는 온도(K)이고, 그리고 V_m 은 몰 체적($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)이다.

[79]

[80] 이와 관련하여, 본 구체예에서는 상술한 요건을 모두 충족하는 용매, 보다 구체적으로는 카보네이트계 용매가 사용될 수 있는 바, 특히 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate; DMC)를 사용하는 것이 유리하다. DMC와 종래에 알려진 용매의 물성은 하기 표 2와 같다.

[81] 표 2

[Table 2]

물성	DMC	아세톤	메탄올	아세토니트릴
용해도 파라미터 ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)	20.3	20.1	29.7	24.3
비점 (°C)	90	56	65	81
밀도 [g/cm^3 , 15°C]	1.1	0.79	0.79	0.78

[82] 또한, 상술한 용매는 탈수물(anhydrous) 형태가 바람직하나, 경우에 따라서는 소량의 물을 포함할 수 있다. 이 경우, 함유 가능한 물의 양은, 예를 들면 전체 용매의 약 1 중량% 이하일 수 있다.

[83]

[84] 추출 공정

[85] 본 발명의 구체예에 따르면, 상술한 요건을 충족하는 용매를 사용하여 방향족 함유 중간 유분에 대한 용매 추출을 수행하는 바, 이러한 용매 추출은 통상의 액-액 추출 원리를 이용할 수 있다. 예시적인 구체예에 따르면, 용매 추출 과정 중 중간 유분(추출 전 중간 유분) 내에 존재하는 총 방향족 성분의 적어도 약 70 중량%, 구체적으로는 적어도 약 80 중량%, 보다 구체적으로는 적어도 약 85 중량%가 감소되도록 공정 조건을 조절할 수 있다.

[86] 일반적으로, 추출 과정에서 사용되는 용매의 양은 추출 효과 및 용매의 분리 회수에 영향을 미치는 요소로 작용한다. 특히, 본 구체예에서 사용되는 용매(특히, DMC)는 중간 유분에 대한 용매의 비율을 증가시킴에 따라 기타 용매에 비하여 방향족 성분의 추출 성능의 개선 정도가 보다 현저하다. 다만, 지나치게 다량의 용매를 사용할 경우에는 추후 용매의 분리 회수 비용 역시 증가하기 때문에 적절한 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

[87] 예시적인 구체예에 따르면, 용매/중간 유분의 비(중량 기준)는, 통상의 용매 추출 공정에서보다 낮은 수준으로 조절할 수 있는 바, 예를 들면 약 8 이하,

구체적으로는 약 1.5 내지 5, 보다 구체적으로는 약 1.5 내지 4 범위일 수 있다. 이처럼, 비교적 낮은 용매/중간 유분의 비에서 추출 공정을 수행할 수 있는 이유는 사용된 용매가 중간 유분과의 관계에서 방향족에 대한 선택적 용매능이 우수하기 때문으로 판단된다.

[88] 상기 용매 추출 단계는 액상 조업 조건 하에서의 분리가 이루어질 수 있는 조건 하에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 약 1 내지 약 10 기압, 구체적으로 약 1 내지 약 5 기압, 보다 구체적으로는 상압의 압력 조건, 그리고 약 10 내지 45°C, 보다 구체적으로는 약 15 내지 40°C, 보다 구체적으로는 약 15 내지 35°C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[89] 이때, 상술한 추출 용매(특히, DMC)는 중간 유분보다 밀도가 크기 때문에 2가지 상(phase) 중 라피네이트는 상층에 위치하는 한편, 엑스트랙트는 하층에 위치하면서 상 분리 경계가 형성된다.

[90] 또한, 상기 용매 추출에 사용되는 장치는 특정 설비로 한정되는 것은 아니지만, 혼합 후 2-상 계(중간 유분 상 및 용매 상)를 얻을 수 있는 혼합 수단을 구비하는 용매 추출 장치, 예를 들면 통상의 교반 수단을 구비하는 컬럼, 다단형 컬럼, 충전 컬럼 등을 이용할 수 있다.

[91] 한편, 본 구체예에 따르면, 상술한 용매를 사용한 용매 추출 공정에서는 방향족 성분뿐만 아니라, 황 성분이 함께 분리되어 중간 유분으로부터 분리될 수 있는데, 예를 들면 추출 전 중간 유분 내 총 황 함량 중 적어도 약 60 중량%, 구체적으로는 적어도 약 70 중량%, 보다 구체적으로는 적어도 약 80 중량%가 감소될 수 있다.

[92] 상술한 용매 추출에 의하여, 라피네이트(중간 유분 상) 및 엑스트랙트(용매 상)가 분리되는 바, 이때 라피네이트 내에는 소량의 용매가 함유될 수 있다. 함유된 용매의 양은 전형적으로, 라피네이트 중 약 10 중량% 이하일 수 있다. 따라서, 용매를 분리하여 회수하는 것이 바람직한데, 이를 위하여 통상의 스트리핑 또는 증류 공정을 이용할 수 있다. 특히, 본 구체예에서 추출 용매로 사용된 DMC의 경우, 상압 증류 공정을 통하여 간편하게 중간 유분(즉, 방향족이 감소된 중간 유분)으로부터 분리되어 추후 용매 추출 공정으로 리사이클될 수 있다. 이때, 용매는 중간 유분에 비하여 낮은 비점을 갖기 때문에 수율 손실없이 용매를 용이하게 분리 회수할 수 있다.

[93] 한편, 엑스트랙트는 다량의 용매와 중간 유분으로부터 분리된 방향족 풍부 유분(방향족과 함께 황 및/또는 질소 화합물 함유)을 포함하는 바, 상기 엑스트랙트 내 용매 및 방향족 풍부 유분을 각각 분리하여 회수된 용매는 추후 용매 추출 공정으로 리사이클할 수 있다.

[94] 본 구체예에서 사용된 용매(특히, DMC)는 중간 유분에 비하여 밀도가 높고 비점이 낮다. 따라서, 엑스트랙트에 다량의 열을 가하지 않고도 용매 대부분을 분리할 수 있다. 이때, 용매로부터 분리된 방향족 풍부 유분은 석유화학공정의 기초 유분인 방향족 성분을 다량 함유하고 있는 바, 이를 이용하여 부가가치가

높은 방향족 화합물(예를 들면, 벤젠, 톨루엔 및/또는 자일렌)을 제조하는데 활용할 수 있을 것이다.

[95]

[96] 고품질 경유의 제조공정

[97] 본 발명의 구체예에 따르면, 용매 추출 공정에 의하여 방향족이 저감된 중간 유분은 파라핀계 탄화수소가 풍부한 유분(파라핀 성분 중 왁스에 상당하는 n-파라핀 성분이 상당량 차지할 수 있음)으로서 고품질 경유 제조 공정의 원료로 사용될 수 있다.

[98] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따라 중간 유분을 원료로, 용매 추출을 통하여 방향족이 감소된(즉, 파라핀 풍부한) 중간 유분을 수소화 전환(수첨처리 및 수소화 디왁싱)을 거쳐 경유를 제조하는 개략적인 공정을 도시하는 도면이다.

[99] 상기 예시된 공정(10)은 크게 용매 추출 영역(11), 수첨처리 영역(HDT 영역; 12), 수소화 디왁싱 영역(13)으로 구성된다. 상기 용매 추출 영역(11)은 블록 내에 라피네이트 및 익스트랙트 각각으로부터 용매를 분리하는 영역(도시되지 않음)이 포함되어 있다. 또한, 용매 추출 영역(11)에 추출분리된 용매를 추출 용매로 리사이클하여 사용하며, 일부 손실이 있을 경우, 신규 용매 보충이 가능하도록 주입부(도시되지 않음)가 구비되어 있다.

[100] 도시된 구체예에 따르면, 방향족 함유 중간 유분 및 방향족 추출을 위한 용매가 용매 추출 영역(11)에 개별적으로 또는 결합되어(이 경우, 라인(101)을 통하여) 이송된다. 그 결과, 라피네이트로부터 용매가 분리된 방향족 감소 유분(파라핀 풍부 유분; 102) 및 익스트랙트로부터 용매가 분리된 방향족 풍부 유분(방향족 이외에 황 및/또는 질소 성분 함유; 103)으로 각각 분리된다. 상기 방향족 감소 유분(102)은 고품질 경유 제조를 위하여 수첨 처리 단계(12) 및 수소화 디왁싱 단계(또는 수첨 이성화 단계; 13)를 거친다.

[101]

[102] 수첨 처리 단계(12)는 수소화 금속(bifunctional metal) 촉매의 존재 하에서 수행될 수 있는 바, 이러한 수소화 금속은 예를 들면 VIB족 및 VIII족 금속 성분일 수 있다. 예를 들면, Mo, W, V, Cr, Co, Fe, Ni, 또는 이의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 Mo, W, Co, Ni, 또는 이의 조합, 보다 구체적으로는 Co-Mo, Ni-Mo, CoMo-NiW 등일 수 있다.

[103] 또한, 상기 수첨 처리 촉매는 지지체에 담지된 형태일 수 있는 바, 사용 가능한 지지체의 예로서 무기 산화물(예를 들면 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코니아, 티타니아, 산화마그네슘, 이의 조합 등)을 예시할 수 있다.

[104] 상기 담지된 형태의 촉매에 있어서, 상기 무기 산화물 성분의 총량은 전체 촉매의 중량을 기준으로 약 7 내지 70 중량%, 구체적으로 약 15 내지 50 중량% 범위일 수 있다.

[105] 상기 수첨처리 반응을 통하여 중간 유분 내 황 함량을 약 20 ppm 이하, 보다 구체적으로 약 10 ppm 이하로 낮추는 것이 바람직하다.

[106] 예시적 구체예에 따르면, 전술한 용매 추출 단계에 의하여 방향족 성분(이와 함께 황 및/또는 질소 성분)이 감소된 중간 유분을 수첨 처리 단계에 제공함으로써 특히 황 및 질소를 제거하는데, 이때 덜 가혹한 조건으로 조절할 수 있다.

[107] 용매 추출을 거치지 않은 공정 조건과 용매 추출을 거친 방향족 감소 중간 유분에 대한 수첨처리 단계의 공정 조건은 하기 표 3과 같이 예시될 수 있다. 다만, 이러한 공정 조건은 예시적 목적으로서 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[108] 표 3

[Table 3]

공정조건	용매 추출 없는 HDT	용매 추출 후 HDT
온도(℃)	350~380	260~350 (구체적으로, 300~340)
압력 (수소 부분압, kg/cm^2)	50~100	30~80 (구체적으로, 40~60)
액상공간속도(LHSV, hr^{-1})	0.5~2	0.5~5 (구체적으로, 1~3)
수소 소모량(Nm^3/m^3 feed)	60~100	20~40 (구체적으로, 25~35)

[109] 상기 표에 기재된 공정 조건을 고려할 때, 수첨처리 반응을 통하여 중간 유분 내 황 함량을 10ppm 수준의 초저유황경유(ultra low sulfur diesel, ULSD)를 제조하고자 하는 경우, 기존 수소 사용량 대비 약 30% 수준까지 수소 사용량을 낮출 수 있다. 더 나아가, 운전의 가혹도(운전 온도 등) 역시 완화시킬 수 있기 때문에 운전 비용을 낮출 수 있다.

[110] 상기와 같이 수첨처리된 유분(104)은 수소화 디왁싱 영역(13)으로 이송되어 중간 유분 내 왁스 성분(즉, n-파라핀 성분)을 iso-파라핀 성분으로 전환시키는데, 상기 디왁싱 반응은 디왁싱 촉매의 존재 하에서 수행된다.

[111] 디왁싱 촉매로 분자체(제올라이트(알루미노실리케이트), 실리코알루미노포스페이트(SAPO), ALPO 등)를 사용할 수 있는 바, 보다 구체적으로는 중간 포어 분자체로서 ZSM 패밀리(예를 들면 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48 등), SAPO-11, SAPO-41 등, 그리고 큰 사이즈의 다공성 분자체(포자사이트, 베타, 모더나이트 등)와 같이 당업계에서 알려진 분자체 종류를 사용할 수 있다.

[112] 바람직한 이성화 촉매 성분으로서 ZSM-48을 예시할 수 있는 바, 이때 Silica/Alumina ratio (SAR)는 예를 들면 약 1 내지 200, 보다 구체적으로는 약 50 내지 150 범위일 수 있다.

[113] 한편, 수소화 디왁싱 촉매는 이성화를 촉진하기 위하여 수소화/탈수소화(hydrogenation/dehydrogenation) 금속 성분을 더 포함할 수 있다.

상기 금속 성분의 대표적인 예로서 VIII족 귀금속 성분, 예를 들면 Pt 및/또는 Pd를 들 수 있으나, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 기타 금속 성분, 예를 들면 Co, Ni 등과 같은 VIII족 비귀금속, Mo, W 등과 같은 VIB족 금속 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 상기 금속 성분의량은 전체 촉매 중량을 기준으로 약 0.05 내지 0.8 중량%, 구체적으로는 약 0.1 내지 0.6 중량% 범위일 수 있다.

[114] 예시적 구체예에 따르면, 전술한 용매 추출 단계에 의하여 방향족이 현저히 감소된 중간 유분은 후속 수소화 전환 공정 조건에 영향을 주고, 이에 따라 수소화 디와싱 단계 역시 덜 가혹한 조건 하에서 운전될 수 있다.

[115] 용매 추출을 거치지 않은 공정 조건과 용매 추출을 거쳐 얻어진 방향족 감소 중간 유분에 대한 수소화 디와싱 단계의 공정 조건은 하기 표 4와 같이 예시될 수 있다. 다만, 이러한 조건은 예시적 목적으로서, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[116] 표 4

[Table 4]

공정조건	용매 추출 없 는 디와싱	용매 추출 후 디와싱
온도(°C)	340~380	220~340 (구체적으로, 240~330)
압력(수소 부분압, kg/cm ²)	50~100	20~100 (구체적으로, 30~80)
수소 소모량(Nm ³ /m ³ feed)	60~100	20~40 (구체적으로, 20~25)
액상공간속도(LHSV, hr ⁻¹)	1~4	1~8 (구체적으로, 3~6)

[117] 상술한 수소화 디와싱 공정을 거쳐 고품질의 경유를 제조할 수 있는데, 필요에 따라서(예를 들면, 색상 개선을 위하여) 당업계에서 알려진 수소화 공정(예를 들면, 수첨 마무리 공정)이 전단, 중간 또는 후단에 더 포함될 수 있다.

[118] 본 발명의 구체예에 따르면, 최종적으로 제조되는 경유는 적어도 약 20°C, 보다 구체적으로는 약 30 내지 60°C의 ΔCP, 그리고 적어도 약 57, 보다 구체적으로는 약 57 내지 64의 세탄지수(centane index)를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 경유는 약 -20 °C 이하, 보다 구체적으로는 약 -25 내지 -55°C 이하의 저온필터 막힘점(cold filter plugging point; CFPP), 그리고 약 15 중량% 이하, 보다 구체적으로는 약 3 내지 10 중량%의 총 방향족 함량을 가질 수 있다.

[119] 이외에도, 상기 경유는 적어도 약 75°C 이상, 보다 구체적으로는 약 75 내지 90°C의 플래쉬 포인트 범위를 가질 수 있고, 그리고/또는 다환고리 방향족 함량은 약 0.3 중량% 이하, 보다 구체적으로는 약 0.05 중량% 이하일 수 있다.

[120] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[121]

[122] 실시예

[123]

[124] 중간 유분 시료(sample)

[125] 본 실시예에서 사용된 중간 유분은 잔사유 수소화탈황 디젤(residue hydro-desulfurization diesel) 유분으로서 그 성상은 하기 표 5와 같다.

[126] 표 5

[Table 5]

물 성		물성 값
비점(ASTM D86)	IBP(℃)	172.0
	10%(℃)	229.6
	30%(℃)	282.1
	50%(℃)	312.3
	70%(℃)	335.4
	90%(℃)	360.3
	95%(℃)	371.5
	FBP(℃)	372.6
밀도(g/ml, 15℃)		0.87
총 방향족 함량(중량%)		43.3
다고리 방향족 함량(중량%)		0.6
황 함량(wt. ppm)		274.4
질소 함량(wt. ppm)		227.3
n-파라핀 함량(중량%)		15
담점(℃)/유동점(℃)		4 / 2.5
증기압(hPa, 20℃)		0.53

[127] 용매

[128] 본 실시예에서는 추출 용매로서 하기의 용매를 사용하였다.

[129] - 디메틸카보네이트(DMC):. 시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich)사의 제품

[130] - 아세톤: FLUKA사의 제품

[131]

[132] - 메탄올: 준세이 (JUNSEI)사의 제품명

[133] - 아세토니트릴: 시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich)사

[134]

[135] 실시예 1

[136] 도 2에 도시된 바와 같은, 교반기가 구비된 랩 스케일의 추출 장치(20)을 이용하여 용매 추출을 수행하였다. 반응조(R203)의 체적은 1 리터이었고, 온도를 상온(25℃)로 조절하였으며, 압력은 상압 조건이었다. 그 다음, 중간 유분(201) 및 용매(202)를 투입한 후 교반기(204)를 이용하여 10분 동안 완전히 혼합시켰다. 이때, 용매/중간 유분의 중량 비는 3으로 고정하였다. 혼합이 완료되면, 1시간 동안 정치(settling)시켜 2개의 액상으로 층 분리가 일어나도록 하였다.

[137] 층 분리된 시료를 각각 샘플링한 다음, 라피네이트 및 엑스트랙트 각각의 중량을 측정하였다. 그 다음, 증발기(evaporator)를 이용하여 라피네이트 및

익스트랙트 각각으로부터 용매를 제거한 다음, 잔류하는 시료의 양을 측정하였으며, 이에 대한 분석(총 방향족 성분의 추출율)을 수행하였다. 이때, 총 방향족 추출율은 중간유분 및 용매가 제거된 라피네이트 및 익스트랙트 각각의 방향족 함량과 수율을 측정하여 계산하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[138] 상기 도면에 따르면, 일정한 용매/중간 유분의 중량 비(3) 하에서 DMC는 다른 용매(아세톤, 메탄올 및 아세토니트릴)와 비교하여 현저히 높은 중간 유분 내 방향족 성분에 대한 추출율을 나타내었다. 특히, 메탄올과 대비하여 약 4배 이상의 추출율을 나타낼 수 있다.

[139]

[140] 실시예 2

[141] 실시예 1에서 사용한 추출 장치를 이용하여 용매 종류 별로 용매/중간유분의 중량비를 2로 변화시키면서 방향족 추출율(총 방향족 추출율 및 단일고리 방향족 추출율)을 구하였으며, 이를 실시예 1(용매/중간유분의 중량비 3)의 결과와 비교하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[142] 상기 도면에 따르면, 사용된 4가지 추출 용매 모두 용매/중간유분의 비가 감소할수록(3에서 2로 감소) 방향족 추출율이 낮아지는 경향을 보이며, DMC는 여전히 기타 용매보다 높은 추출율을 나타내고 있다. 또한, 상기 결과는 역으로 용매/중간유분의 비율을 증가시킬 경우(특정 범위 내에서), 효과적인 방향족 추출능을 달성할 수 있음을 의미한다.

[143]

[144] 실시예 3

[145] 실시예 1에서 사용한 추출 장치를 이용하여 추출 실험을 수행하였으며, 용매 종류 별로 황(S) 추출율을 구하였다. 이때, 용매/중간유분의 중량비는 2이었으며, 20°C 및 상압 조건 하에서 수행되었다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[146] 상기 도면에 따르면, DMC는 종래에 추출 용매로 알려진 메탄올 및 아세토니트릴과 대비하여 3~4 배 이상의 중간 유분 내 황 성분 추출능을 나타내었다.

[147]

[148] 실시예 4

[149] 실시예 1에서 사용한 추출 장치를 이용하여 실험을 수행하였으며, 2가지 용매(DMC 및 아세톤) 별로 온도를 변화시키면서(20°C 및 30°C) 총 방향족, 황(S) 및 질소(N) 추출율을 측정하였다. 이때, 용매/중간유분의 중량비는 2로 고정하였으며, 압력은 상압으로 유지되었다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[150] 상기 도면에 따르면, 동일 추출 온도에서 DMC가 아세톤에 비하여 방향족, 황 및 질소 추출율 면에서 모두 우수함을 알 수 있다. 또한, 온도를 20°C에서 30°C로 변챤다.경우, DMC의 경우 추출능의 개선 정도가 보다 현저한 반면, 아세톤의 경우 개선 정도가 상대적으로 미미하였다.

[151] 상기 결과로부터, DMC를 사용할 경우, 추출 온도 조건을 적절하게

조절함으로써 추출 공정 효율을 극대화시킬 수 있음을 알 수 있다.

[152]

[153] 실시예 5

[154] 용매 추출된 중간 유분(추출 용매: DMC)에 대하여 하기 표 6에 기재된 조건 하에서 수첨처리 반응(연속 반응)을 수행하였다. 추출 공정시 용매 종류(DMC 및 Acetone)에 따라 황 함량 10ppm 도달이 가능한 수첨 처리 온도 및 수소 소모량을 비교한 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[155] 표 6

[Table 6]

촉매 종류	상용 CoMo계 촉매	촉매량	100cc
수소 분압	50 kg/cm ²	H ₂ /oil	150 Nm ³ /m ³
반응 온도	320~340℃에서 변화시킴	LHSV	1.0 hr ⁻¹

[156] 표 7

[Table 7]

추출 용매	DMC	아세톤
반응온도 @10ppm, ℃	335	345
수소 소모량, Nm ³ /kl	33	50

[157] 상기 표에서 알 수 있듯이, 추출 공정의 용매로서 DMC를 사용한 경우, 아세톤을 사용한 경우와 대비하여 10 ppm 이하로 황 함량을 낮추는데 요구되는 반응 온도를 10℃ 이상 낮출 수 있다. 이러한 결과를 고려하면, 수첨처리 촉매 수명을 연장시킬 수 있을 뿐만 아니라, 특히 수소 소모량을 약 34%까지 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

[158]

[159] 실시예 6

[160] 중간 유분을 용매 추출(용매: DMC; 용매/중간유분 중량비: 2.5/1; 추출 온도: 25℃; 압력: 상압)시킨 다음 분리된 방향족 저감 중간 유분에 대하여 하기 표 8의 조건 하에서 수소화 전환 반응을 수행하였으며, 제조된 경유의 성상을 하기 표 9에 나타내었다.

[161] 이때, 수첨처리(HDT) 촉매로서 CoMo계 상용 촉매(Albermale사의 제품명 TK-575), 그리고 수소화 디와싱 촉매로서 Pt 0.3 중량%가 함유된 제올라이트(ZSM-48; 실리카/알루미나 몰 비: 50/50) 촉매를 사용하였다.

[162] 표 8

[Table 8]

수소화 전환 반응	HDT / Dewaxing
수소 분압, kg/cm ²	40 / 30
반응 온도, °C	340 / 250
H ₂ /oil, Nm ³ /m ³	200 / 200
LHSV, hr ⁻¹	1.5 / 5

[163] 표 9

[Table 9]

	성상	비고
△CP	35	-
세탄 지수	59.5	WWFC Category 4 충족
플래쉬 포인트,	86	-
저온필터 막힘점,	-33.0	유럽극한지 Class 1 충족
총방향족 함량 (wt%)	8.3	WWFC Category 4 충족
다환고리 방향족 함량 (wt%)	0.01	WWFC Category 4 충족
담점/유동점,	-30.0/-30.0	유럽극한지 Class 1 / 일본 JIS 2240 특 3호 기준 충족

[164] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 구체예에 따라 특정 요건을 충족하는 용매를 이용한 용매 추출 공정을 통하여 방향족 성분이 저감된 중간 유분을 수소화 전환 반응시켜 제조된 경유는 기존 공정에 비하여 덜 가혹한 조건 하에서도 방향족 및 황 함량을 효과적으로 저감할 수 있으며, 더 나아가 저온 성상 요건을 충족하는데 문제점이 없기 때문에 실제 상용화된 공정에 적용함에 있어서 한층 유리할 수 있을 것이다.

[165] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

[166] [부호의 설명]

[167] 10: 경유 제조 공정

[168] 11: 용매 추출 영역

[169] 12: 수첨처리 영역

[170] 13: 수소화 디왁싱 영역

[171] 20: 용매 추출 장치

[172] 201: 중간 유분

[173] 202: 용매

[174] 203: 반응조

[175] 204: 교반기

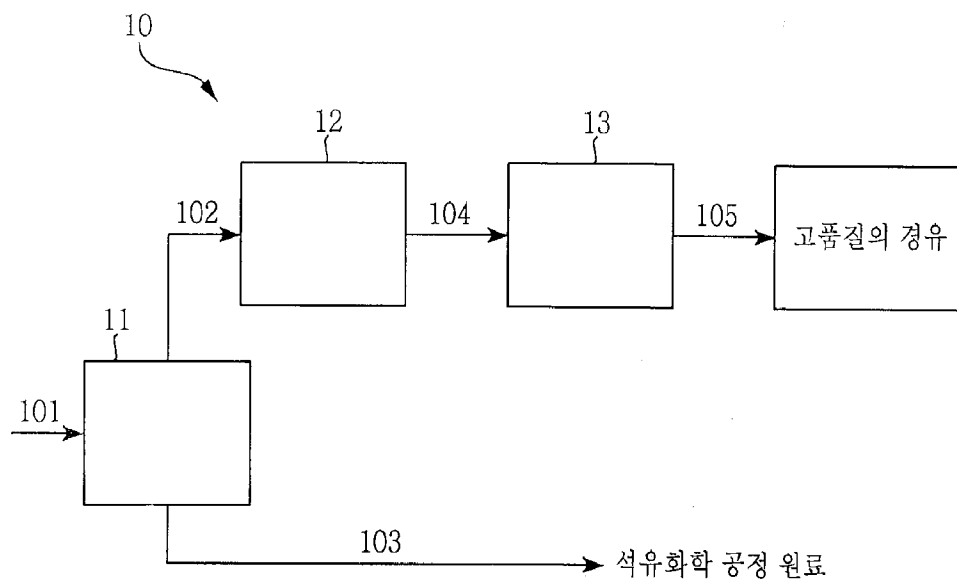
청구범위

- [청구항 1] a) 방향족 함유 중간 유분을 용매 추출하여 방향족이 감소된 중간 유분을 포함하는 라피네이트(raffinate), 및 방향족이 풍부한 유분과 용매를 포함하는 엑스트랙트(extract)를 형성하는 단계;
b) 상기 엑스트랙트로부터 상기 라피네이트를 분리하는 단계; 및
c) 상기 라피네이트로부터 상기 방향족이 감소된 중간 유분을 분리하여 회수하는 단계;
를 포함하며,
여기서, 상기 용매는 하기의 요건을 충족하는 중간 유분 내 방향족의 저감 방법:
(i) 0.95 내지 1.2의 밀도(g/cm^3 , 15°C),
(ii) 35 내지 150의 비점($^\circ\text{C}$), 및
(iii) 17 내지 22의 용해도 파라미터(solubility parameter; $(\text{J/cm}^3)^{1/2}$).
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 용매는 디메틸카보네이트(DMC)인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 라피네이트로부터 상기 방향족이 감소된 중간 유분이 분리된 후 잔류하는 용매를 회수한 다음, 단계 a)로 리사이클하는 단계;
를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 엑스트랙트로부터 방향족이 풍부한 유분 및 용매를 분리하고, 상기 분리된 용매를 단계 a)로 리사이클하는 단계;
를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 단계 a) 중 용매/중간 유분의 중량 비는 1 내지 5인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 단계 a)는 1 내지 5 기압 및 15 내지 40°C 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 방향족이 감소된 중간 유분은 용매 추출 전 방향족 함유 중간 유분과 비교하여 적어도 70 중량%가 감소된 총 방향족 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 방향족이 감소된 중간 유분은 용매 추출 전 방향족 함유 중간 유분과 비교하여 적어도 60%가 감소된 총 황 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 방향족 함유 중간 유분은 20 내지 80 중량%의 방향족을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 방향족 함유 중간 유분의 밀도는 0.8 내지 0.95 g/ml , 그리고 3 중량% 이하의 황 함량 및 1 중량% 이하의 질소

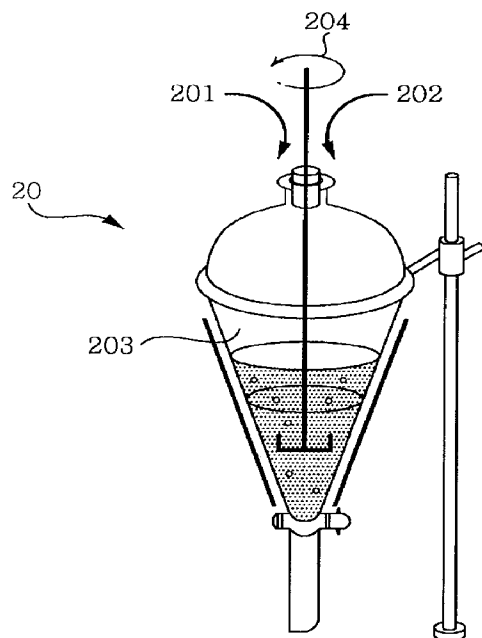
- 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 방향족 함유 중간 유분 내 n-파라핀 함량은 5 내지 30 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 12] a) 방향족 함유 중간 유분을 용매 추출하여 방향족이 감소된 중간 유분을 포함하는 라피네이트(raffinate), 및 방향족이 풍부한 유분과 용매를 포함하는 엑스트랙트(extract)를 형성하는 단계; b) 상기 엑스트랙트로부터 상기 라피네이트를 분리하는 단계; 및 c) 상기 라피네이트로부터 상기 방향족이 감소된 중간 유분을 분리하여 회수하는 단계; 및 d) 상기 방향족이 감소된 중간 유분의 적어도 일부분에 대한 수소화 전환 단계; 를 포함하며, 여기서, 상기 추출 용매는 하기의 요건을 충족하는 경우의 제조방법:
(i) 0.95 내지 1.2의 밀도(g/cm^3 , 15°C),
(ii) 35 내지 150의 비점($^\circ\text{C}$), 및
(iii) 17 내지 22의 용해도 파라미터(solubility parameter; $(\text{J/cm}^3)^{1/2}$).
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 수소화 전환 단계는 수첨처리 단계, 수소화 디와싱 단계 또는 이의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 경우는 적어도 20°C 의 ΔCP , 적어도 57의 세탄 지수, -20°C 이하의 저온필터 막힘점(CFPP), 및 15 중량% 이하의 총 방향족 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 경우는 75 내지 90°C 의 플래쉬 포인트, 및 0.3 중량% 이하의 다환고리 방향족 함량을 갖는 특징으로 하는 방법.
- [청구항 16] 제12항에 있어서, 상기 용매는 디메틸카보네이트(DMC)인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 17] 제12항에 있어서, 상기 단계 a) 중 용매/중간 유분의 중량 비는 1 내지 5인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 18] 제12항에 있어서, 상기 단계 a)는 1 내지 5 기압 및 15 내지 40°C 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 19] 제13항에 있어서, 상기 수첨처리 단계 후 상기 방향족이 감소된 중간 유분 내 황 함량은 20ppm 이하인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 20] 제13항에 있어서, 상기 수첨 처리 단계는 260 내지 350°C 의 온도, 30 내지 80 kg/cm^2 의 수소 부분압, 0.5 내지 5 hr^{-1} 의 액상공간속도, 및 20 내지 $40 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 의 수소 소모량 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 21] 제13항에 있어서, 상기 수소화 디와싱 단계는 220 내지 340°C 의

온도, 20 내지 100 kg/cm²의 수소 부분압, 1 내지 8 hr⁻¹의
액상공간속도, 및 20 내지 40 Nm³/m³의 수소 소모량 조건 하에서
수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

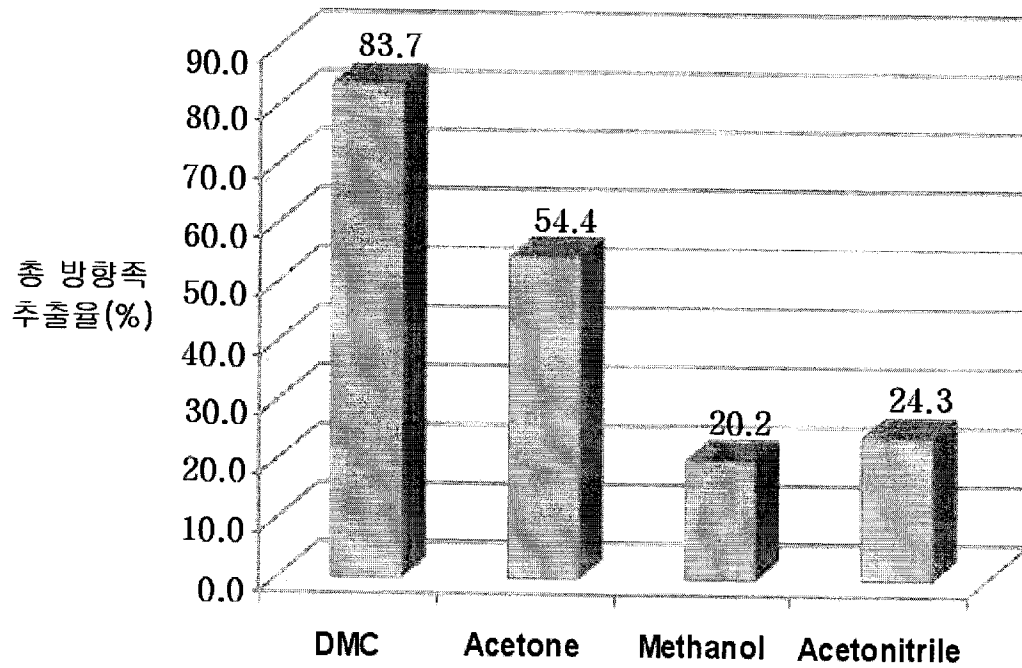
[Fig. 1]



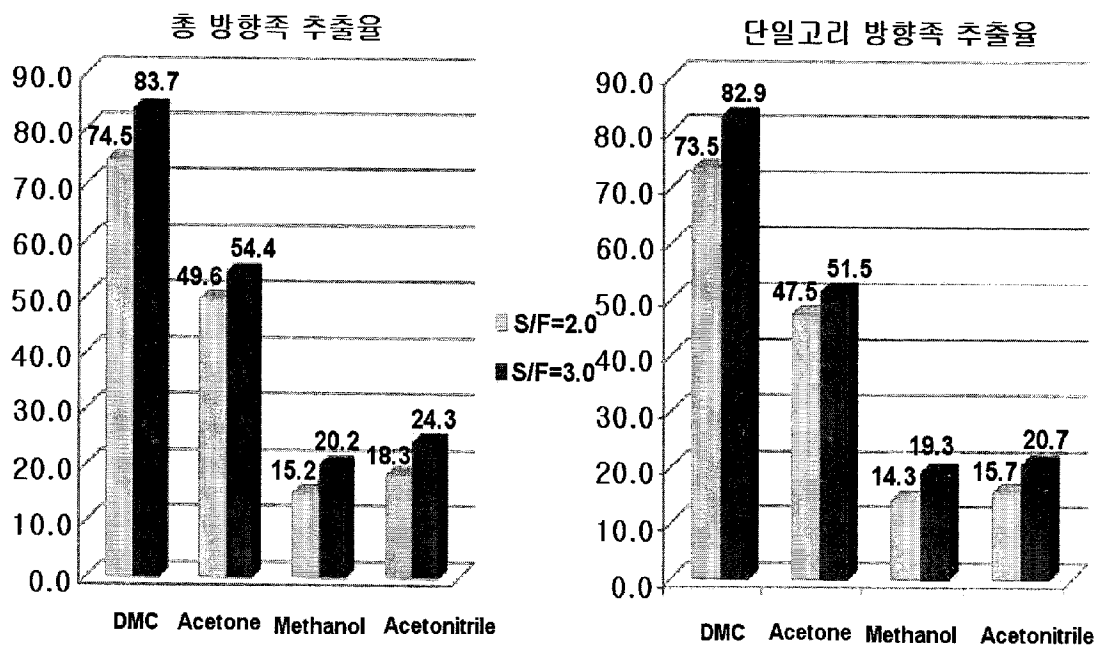
[Fig. 2]



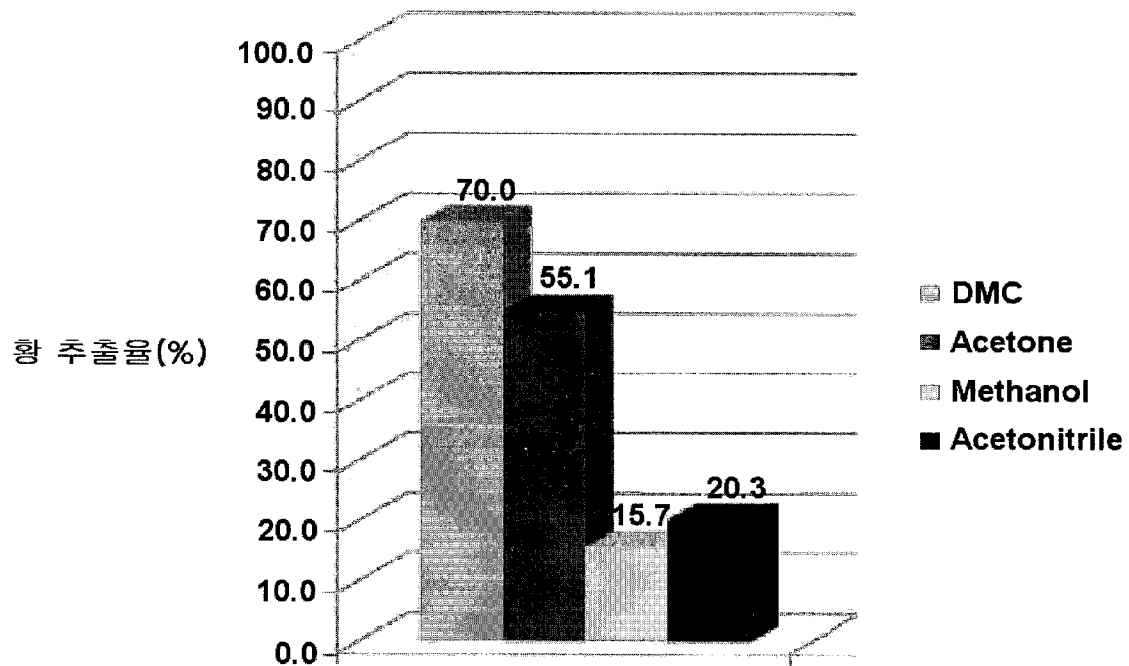
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

