(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0105946
(43) 공개일자 2015년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 27/04 (2006.01) *C10G 27/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 27/04 (2013.01)
C10G 27/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7015212
(22) 출원일자(국제) 2013년11월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/069353
(87) 국제공개번호 WO 2014/074958
국제공개일자 2014년05월15일
(30) 우선권주장
61/724,672 2012년11월09일 미국(US)

(71) 출원인
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아, 31311 다란, 박스 5000
(72) 발명자
코서글루, 오메르, 리파
사우디 아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코, 피.오. 박스 8560
보우렌, 아브데노우어
사우디 아라비아, 라스 타누라, 사우디 아람코, 피.오. 박스 1634
(74) 대리인
청운특허법인

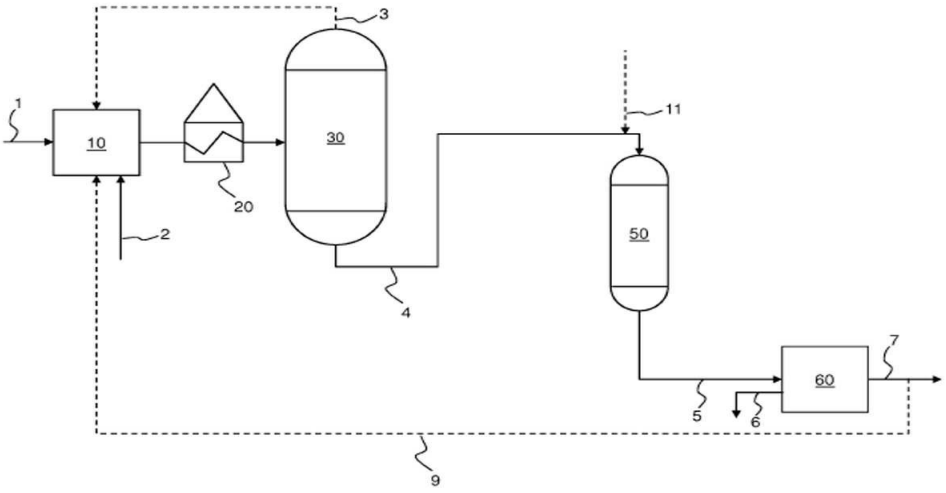
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **가스 산화제-강화 피드를 이용한 산화 탈황 공정 및 시스템**

(57) 요 약

산화 탈황 공정은 제공되고, 여기서 산화 탈황 반응을 위해 요구된 가스 산화제는 산화 탈황 반응기의 공급원료 업스트림에 용해된다. 가스 산화제는 액체 공급원료 내에 가스 산화제를 용해시키기에 효과적인 조건하의 혼합 존에서 일반적인 액체 상 공급원료와 혼합된다 (및 어떤 구현 예에 있어서 과산화물 전구체는 또한 혼합된다). 상기 탄화수소 공급원료 내에 용해된 가스 산화제는 산화 탈황 반응 존에 충진되는 가스 산화제-강화 공급원료을 제공하고 이에 의해 실질적으로 액체 상 작동을 가능하게 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C10G 2300/202 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

a. 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료를 생산하기 위해 상기 탄화수소 공급원료 내에 가스 산화제의 일부가 용해되도록 미리결정된 조건의 온도 및 압력하의 혼합 존에서 유기황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료 및 과량의 가스 산화제를 혼합시키는 단계;

b. 상기 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료로부터 경질의 탄화수소 화합물 및 용해되지 않은 가스 산화제를 플래싱시키는 단계; 및

c. 상기 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료를 유기황 화합물을 산화시키기에 효과적인 조건하에서 유지시키는 단계를 포함하는 산화 탈황 공정.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

생산된 탄화수소 및 산화된 유기황 화합물의 혼합물은:

d. 탄화수소 및 산화된 유기황 화합물의 혼합물로부터 산화된 유기황 화합물을 분리시키는 단계; 및

e. 감소된 농도의 유기황 화합물을 갖는 탄화수소 생산물을 회수하는 단계를 더욱 포함하는 산화 탈황 공정.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 공정은:

f. 희석제로서 단계 (e)로부터의 탄화수소 생산물의 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계를 더욱 포함하는 산화 탈황 공정.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

용해되지 않은 가스 산화제는 상기 혼합 존으로 재순환되는 산화 탈황 공정.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

단계 (a), (b) 및 (c)는 1 bar 및 100 bar 사이의 압력에서 발생하는 산화 탈황 공정.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

단계 (a), (b) 및 (c)는 1 bar 및 50 bar 사이의 압력에서 발생하는 산화 탈황 공정.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

단계 (a), (b) 및 (c)는 1 bar 및 30 bar 사이의 압력에서 발생하는 산화 탈황 공정.

청구항 8

a. 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료를 생산하기 위해 상기 탄화수소 공급원료 내에 가스 산화제의 일부가

용해되도록 미리결정된 조건의 온도 및 압력하의 혼합 존에서 유기황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료, 과산화물 전구체 및 과량의 가스 산화제를 혼합시키는 단계;

b. 상기 과산화물 전구체를 함유하는 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료로부터 경질의 탄화수소 화합물 및 용해되지 않은 가스 산화제를 플래싱시키는 단계;

c. 상기 과산화물 전구체를 함유하는 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료를 과산화물 산화제를 형성시키기에 효과적인 조건하에서 유지시키는 단계; 및

d. 단계 (c)에서 형성된 과산화물 산화제를 남은 원래의 피드 및 선택적으로 부가적인 피드와 함께 유기황 화합물을 산화시키는 조건하에서 유지시키는 단계를 포함하는 산화 탈황 공정.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

생산된 탄화수소 및 산화된 유기황 화합물의 혼합물은:

e. 탄화수소 및 산화된 유기황 화합물의 혼합물로부터 산화된 유기황 화합물을 분리시키는 단계; 및

f. 감소된 농도의 유기황 화합물을 갖는 탄화수소 생산물을 회수하는 단계를 더욱 포함하는 산화 탈황 공정.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 공정은:

g. 희석제로서 단계 (f)로부터의 탄화수소 생산물의 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계를 더욱 포함하는 산화 탈황 공정.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

용해되지 않은 가스 산화제는 상기 혼합 존으로 재순환되는 산화 탈황 공정.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

단계 (a), (b), (c) 및 (d)는 1 bar 및 100 bar 사이의 압력에서 발생하는 산화 탈황 공정.

청구항 13

청구항 8에 있어서,

단계 (a), (b), (c) 및 (d)는 1 bar 및 50 bar 사이의 압력에서 발생하는 산화 탈황 공정.

청구항 14

청구항 8에 있어서,

단계 (a), (b), (c) 및 (d)는 1 bar 및 30 bar 사이의 압력에서 발생하는 산화 탈황 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2012년 11월 9일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/724,672호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 발명은 탄화수소 혼합물의 산화 탈황 (desulfurization)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 공정 동안 황 화합물의 대기로의 방출 및 황-함유 사워 (sour) 원유로부터 유래된 석유 생산물의 최종-사용은 건강 및 환경적 문제를 보유하고 있다. 수송 및 다른 연료 생산물에 적용가능한 엄중한 감소된-황 사양 (specifications)은 정제 산업에 영향을 주고, 정유공장은 10 ppmw (parts per million by weight) 이하로 가스 오일 (gas oils) 내의 황 함량이 크게 감소되도록 설비 투자 (capital investments)를 해야 하는 것이 필수적이다. 미국, 일본 및 유럽 연합의 국가들과 같은 산업 국가에 있어서, 수송 연료에 대한 정유공장들은 친환경 수송 연료를 생산하도록 이미 요구받고 있다. 예를 들어, 2007년에 미국 환경 보호국 (United States Environmental Protection Agency)은 500 ppmw (저 유황 디젤)로부터 15 ppmw (초-저 유황 디젤 (ultra-low sulfur diesel)로 97% 감소한 고속도로용 디젤 연료의 황 함량을 요구한다. 유럽 연합은 좀더 엄중한 기준을 제정하여, 2009년에 시판된 디젤 및 가솔린 연료가 10 ppmw 미만의 황을 함유하도록 요구한다. 다른 국가는 미국 및 유럽 연합의 족적을 따라가고 있고, 정유공장에 초-저 유황 수준을 갖는 수송 연료를 생산하도록 요구하는 규제의 방향으로 움직이고 있다.

[0004] 초-저 유황 연료를 생산하는 최근 추세에 맞추기 위해, 정유공장은, 많은 경우에 있어서, 현존하는 설비를 활용하여 최소의 부가적인 설비 투자로 충족되는 미래 사양을 보장하는 유통성 (flexibility)을 제공하는 공정 또는 원유 가운데 선택해야만 한다. 수소분해 (hydrocracking) 및 2-단계 수소화처리 (hydrotreating)와 같은 기술은 친환경 수송 연료의 생산을 위한 정유공장에 해법을 제공한다. 새로운 기반의 생산 설비가 제작됨에 따라, 이들 기술은 활용가능하고 적용될 수 있다.

[0005] 500~3000 ppmw 황을 함유하는 수송 연료를 생산하는데 광범위하게 설치된 많은 수소화처리 유닛이 있다. 이들 유닛은 상대적으로 온화한 조건 (즉, 180℃~370℃의 범위에서 비등하는 직류 가스 오일에 대해 제곱 센티미터당 30 킬로그램의 낮은 수소 분압)을 위해 디자인되고 작동된다. 재조절 (Retrofitting)은 통상적으로 전술된 수송 연료에서 좀더 엄중한 환경 황 사양을 충족시키기 위해 이러한 현존 설비를 개선하도록 요구된다. 그러나, 청정 연료 생산을 얻기 위해 비교적 좀더 심각한 작동 요구조건 (더 높은 온도 및 압력) 때문에, 재조절은 중요성이 상당할 수 있다. 재조절은 하나 이상의 새로운 반응기의 통합, 수소 분압을 증가시키기 위한 가스 정제 시스템의 혼입, 반응기의 내부 구성 및 부품들을 재설계, 좀더 활성 촉매 조성물의 활용, 액체-고체 접촉을 향상시키기 위한 개선된 반응기 부품의 설치, 반응기 부피의 증가, 및 공급원료 품질의 증가를 포함할 수 있다.

[0006] 탄화수소 연료에 통상적으로 존재하는 황-함유 화합물은 황화물, 이황화물, 및 머캅탄과 같은 지방족 분자뿐만 아니라 티오펜, 벤조티오펜 및 이의 장쇄 알킬화된 유도체, 및 4,6-디메틸-디벤조티오펜과 같은, 디벤조티오펜 및 이의 알킬 유도체를 포함한다. 방향족 황-함유 분자는 지방족 황-함유 분자보다 더 높은 비등점을 갖고, 그 결과 더 높은 비등 분획에서 좀더 풍부하다.

[0007] 부가적으로, 가스 오일의 어떤 분획은 다른 특성을 보유한다. 하기 표 1은 아라비안 경질 원유로부터 유래된 경질 및 중질 가스 오일의 특성을 예시한다:

표 1

[0008]

공급원료 명칭		경질	중질
블렌딩 비		-	-
API 비중	°	37.5	30.5
탄소	W%	85.99	85.89
수소	W%	13.07	12.62
황	W%	0.95	1.65
질소	ppmw	42	225
ASTM D86 증류			
IBP / 5 V%	℃	189/228	147/244
10 / 30 V%	℃	232/258	276/321
50 /70 V%	℃	276/296	349/373
85 /90V%	℃	319/330	392/398
95 V%	℃	347	
황 종 형성 (Sulfur Speciation)			
310℃ 미만에서 비등하는 유기황 화합물	ppmw	4591	3923
디벤조티오펜	ppmw	1041	2256

C_1- 디벤조티오펜	ppmw	1441	2239
C_2- 디벤조티오펜	ppmw	1325	2712
C_3- 디벤조티오펜	ppmw	1104	5370

[0009] 표 1에 서술된 바와 같이, 상기 경질 및 중질 가스 오일 분획은 각각 319℃ 및 392℃의 ASTM (American Society for Testing and Materials) D86 90V% 점을 갖는다. 더욱이, 상기 경질 가스 오일 분획은 중질 가스 오일 분획보다 황 및 질소를 덜 함유한다 (1.65 W% 황과 비교하여 0.95 W% 황 및 225 ppmw 질소와 비교하여 42 ppmw 질소).

[0010] 170℃~400℃의 범위에서 비등하는 중간 유분 컷 (middle distillate cut)은 알킬 치환기를 갖는 및 알킬 치환기가 없는, 티올, 황화물, 이황화물, 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜 및 벤조나프토티오펜을 포함하는 황 종을 함유하는 것으로 알려져 있다 (Hua, et al., "Determination of Sulfur-containing Compounds in Diesel Oils by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with a Sulfur Chemiluminescence Detector," Journal of Chromatography A, 1019 (2003) pp. 101-109).

[0011] 황의 사양 및 경질 및 중질 가스 오일의 함량은 두 가지 방법에 의해 통상적으로 분석된다. 제1 방법에 있어서, 황 종은 구조적 그룹에 기초하여 분류된다. 상기 구조적 그룹은 디벤조티오펜 및 이의 알킬화된 아이소머를 포함하는, 310℃ 미만에서 비등하는 황-함유 화합물을 갖는 하나의 그룹, 및 C_1, C_2 및 C_3로 각각 나타내는, 1, 2 및 3 메틸-치환된 디벤조티오펜을 포함하는 또 다른 그룹을 포함한다. 이러한 방법에 기초하여, 상기 중질 가스 오일 분획은 경질 가스 오일보다 좀더 알킬화된 디-벤조티오펜 분자를 함유한다.

[0012] 경질 및 중질 가스 오일의 황 함량을 분석하는 제2 방법에 있어서, 누적 황 농도는 농도 변화 및 추세를 관찰하기 위해 황-함유 화합물의 비등점에 대하여 플롯 (plot)된다. 상기 중질 가스 오일 분획은 경질 가스 오일 분획과 비교하여 더 높은 함량의 더 중질의 황-함유 화합물 및 더 낮은 함량의 더 경질의 황-함유 화합물을 함유한다. 예를 들어, 5370 ppmw의 C_3-디벤조티오펜, 및 벤조나프토티오펜과 같은 거대 분자 (bulkier molecules)는 경질 가스 오일 분획에서 1104 ppmw와 비교하여, 중질 가스 오일 분획에 존재하는 것을 확인하였다. 대조적으로, 상기 경질 가스 오일 분획은 중질 가스 오일과 비교하여 더 많은 함량의 경질 황-함유 화합물을 함유한다. 경질 황-함유 화합물은 디벤조티오펜보다 구조적으로 더 작고 310℃ 미만에서 비등한다. 또한, C_1 및 C_2 알킬-치환된 디벤조티오펜은 경질 가스 오일 분획에 비교하여 중질 가스 오일 분획에 두 배로 존재한다.

[0013] 지방족 황-함유 화합물은 종래의 수소화탈황 (hydrodesulfurization) 방법을 사용하여 좀더 쉬게 탈황된다 (화학 변화를 일으키기 쉽다). 그러나, 어떤 많이 분지된 지방족 분자는 황 원자 제거를 방해할 수 있고, 종래의 수소화탈황 방법을 사용하여 탈황하기가 다소 좀더 어렵다 (다루기 힘들다 (refractory)).

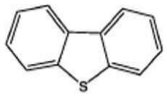
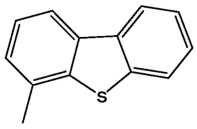
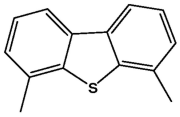
[0014] 황-함유 방향족 화합물 중에서, 티오펜 및 벤조티오펜은 상대적으로 쉽게 수소화탈황된다. 고리 화합물에 알킬기의 부가는 수소화탈황의 어려움을 증가시킨다. 벤조티오펜 과 (family)에 또 다른 고리의 부가로부터 결과하는 디벤조티오펜은 탈황하기가 좀더 어렵고, 이러한 어려움은 탈황하기가 가장 어려운 디-베타 치환을 갖는, 이들의 알킬 치환에 따라 크게 변화되며, 따라서, 이들의 "다루기 힘든"이라는 호칭을 정당화시킨다. 이들 베타 치환기는 촉매 상의 활성부위에 이종원자의 노출을 방해한다.

[0015] 다루기 힘든 황-함유 화합물의 경제적인 제거는 따라서 달성하기가 매우 어렵고, 결론적으로 초-저 유황 수준으로 탄화수소 연료 내의 황-함유 화합물의 제거는 현재 수소화처리 기술에서는 매우 고가이다. 이전의 규제가 500 ppmw까지 황 수준을 허용하는 경우, 종래의 수소화탈황의 능력을 넘어 탈황할 필요 또는 장려책이 거의 없고, 따라서 다루기 힘든 황-함유 화합물은 목표가 되지 않는다. 그러나, 좀더 엄중한 황 사양을 충족하기 위하여, 이들 다루기 힘든 황-함유 화합물은 탄화수소 연료 스트림으로부터 실질적으로 제거되어야 한다.

[0016] Ni-Mo/알루미나 촉매에 대한 40.7 Kg/㎠ 수소 분압 및 250℃ 및 300℃에서 이들의 1차 반응 속도에 기초한 황-함유 화합물의 상대적 반응도, 및 활성화 에너지는 표 2에서 제공된다) (Steiner P. and Blekkan E.A., "Catalytic Hydrodesulfurization of a Light Gas Oil over a Nimo Catalyst: Kinetics of Selected Sulfur Components," Fuel processing Technology, 79 (2002) pp. 1-12).

표 2

[0017]

명칭	디벤조티오펜	4-메틸-디벤조-티오펜	4,6-디메틸-디벤조-티오펜
구조			
반응도 $k_{@250}$, s^{-1}	57.7	10.4	1.0
반응도 $k_{@300}$, s^{-1}	7.3	2.5	1.0
활성화 에너지 E_a, Kcal/mol	28.7	36.1	53.0

[0018] 표 2로부터 명백한 바와 같이, 디벤조티오펜은 250℃에서 다루기 힘든 4,6-디메틸디벤조티오펜보다 57배 이상의 반응성이 있다. 상대 반응도는 증가하는 작동 심각도 (operating severity)에 따라 감소한다. 50℃ 온도가 증가로, 4,6-디벤조티오펜과 비교하여 디-벤조티오펜의 상대 반응도는 57.7에서 7.3으로 감소한다.

[0019] 석유 유분 공급원료의 탈황을 위한 비-촉매 공정의 개발은 널리 연구되어 왔고, 어떤 종래의 접근법은, 예를 들어, 미국특허 제5,910,440호; 제5,824,207호; 제5,753,102호; 제3,341,448호 및 제2,749,284호에 기재된, 황-함유 화합물의 산화에 기초된다.

[0020] 일반적으로, 산화 탈황 공정에 있어서, 어떤 황-함유 탄화수소는 매우 온화한 조건 하에서, 예를 들어, 원래의 탄화수소 스트림의 밸런스로부터 황-내재 화합물을 제거하는 것을 가능하도록 만드는 다른 화학적 및 물리적 특성을 갖는, 설폭사이드 또는 설폰과 같은, 황 및 산소 함유 화합물로 전환된다. 산화된 황 화합물의 제거를 위한 기술은 추출, 증류 및 흡착을 포함할 수 있다.

[0021] 이종원자 함유 석유 연료 분획의 산화는 잘 알려진 기술이다. 상기 산화반응은 과산화수소, t-부틸-과산화물 또는 다른 유기 과산화물과 같은 액체 과산화물 또는 공기 또는 산소 또는 질소의 산화물과 같은 가스 (gaseous) 산화제의 사용으로 수행된다. 액체 상 산화반응은 단일-상 (균일한 촉매) 또는 2-상 액체 상 시스템 (불균일 촉매)일 수 있다. 가스 상 (Gas phase) 산화반응은 3 상 반응기에서 발생하는 것으로 보고되고, 여기서 가스 (산화제), 액체 (반응물) 및 고체 (촉매) 상은 존재한다. 가스 상 시스템은 비교적 더 큰 반응기 및 재순환 가스 압축기의 사용을 요구한다.

[0022] 산화 탈황 공정들에 있어서 계속적인 개선에도 불구하고, 종래의 가스 상 작동과 연관된 문제점을 극복하는 개선된 산화 탈황 공정들에 대한 필요는 남아있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 상기 목적들 및 또 다른 장점들은 여기에서 기재된 산화 탈황 시스템 및 공정에 의해 제공되고, 여기서 가스 산화제는 반응기에 충진 전에 탄화수소 공급원료에서 용해된다.

과제의 해결 수단

[0024] 여기에서 제공된 산화 탈황 공정은:

[0025] a. 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료를 생산하기 위해 상기 탄화수소 공급원료 내에 가스 산화제의 일부가 용해되도록 미리결정된 조건의 온도 및 압력하의 혼합 존에서 유기황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료 및 과량의 가스 산화제를 혼합시키는 단계;

[0026] b. 상기 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료로부터 경질의 탄화수소 화합물 및 용해되지 않은 가스 산화제를 플래싱 (flashing)시키는 단계; 및

[0027] c. 상기 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료를 유기황 화합물을 산화시키기에 효과적인 조건하에서 유지시키는 단계를 포함한다.

[0028] 여기에서 제공된 또 다른 산화 탈황 공정은:

[0029] a. 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료를 생산하기 위해 상기 탄화수소 공급원료 내에 가스 산화제의 일부가 용해되도록 미리결정된 조건의 온도 및 압력하의 혼합 존에서 유기황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료, 과산화물 전구체 및 과량의 가스 산화제를 혼합시키는 단계;

[0030] b. 상기 과산화물 전구체를 함유하는 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료로부터 경질의 탄화수소 화합물 및 용해되지 않은 가스 산화제를 플래싱시키는 단계;

[0031] c. 상기 가스 산화제-풍부 탄화수소 공급원료 및 과산화물 전구체의 혼합물을 과산화물 산화제를 형성시키기에 효과적인 조건하에서 유지시키는 단계; 및

[0032] d. 단계 (c)에서 형성된 과산화물 산화제를 탄화수소 공급원료와 함께 유기황 화합물을 산화시키는 조건하에서 유지시키는 단계를 포함한다.

[0033] 이하 본 발명의 공정의 다른 관점, 구현 예 및 장점은 좀더 상세하게 논의된다. 더군다나, 전술된 배경기술 및 하기 상세한 기재 모두는 단지 청구된 발명의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개관 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 다양한 관점 및 구현 예의 예시적인 실시 예인 것으로 이해될 것이다. 수반되는 도면은 본 발명의 다양한 관점 및 구현 예의 이해가 가능하도록 대표적인 공정 단계의 개략적인 예시를 제공한다. 도면은, 본 명세서의 나머지와 함께, 기재되고 청구된 본 발명의 관점 및 구현 예의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0034] 이하 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 더욱 상세하게 기재될 것이다:

도 1은 여기에서의 산화 탈황 공정의 구현 예의 공정 흐름도이다;

도 2는 여기에서의 산화 탈황 공정의 또 다른 구현 예의 공정 흐름도이다;

도 3a는 도 1 및 2의 방법 및 장치와 비교가능한 가스 산화제 용해 시스템의 개략도이다;

도 3b는 여기에서의 가스 산화제 용해 시스템에 사용하는데 적절한 가스 분포의 다이어그램이다;

도 4는 여기에서의 실시 예에 사용된 시스템의 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 공정의 어떤 구현 예에 따르면, 산화 탈황 반응을 위해 요구된 가스 산화제의 적어도 상당 부분은 산소 혼합 존에서 산화 탈황 반응기의 공급원료 업스트림에 용해되고, 또 다른 구현 예에 있어서, 모든 가스 산화제는 피드스트림에 용해된다.

[0036] 본 공정의 부가적 구현 에에 따르면, 과산화물 산화제를 발생시키는데 사용된 가스 산화제의 적어도 상당 부분은 인-시튜 과산화물 발생 및 산화 탈황 반응을 위한 하나 이상의 반응기의 피드스트림의 업스트림에서 용해되고, 또 다른 구현 예에 있어서, 인-시튜 과산화물 발생을 위한 모든 요구된 가스 산화제는 피드스트림에 용해된다.

[0037] 산화 탈황 반응 동안, 피드에 함유된 유기황 화합물은 상응하는 설폭사이드 및/또는 설폰으로 선택적으로 전환된다. 상기 유기황 화합물은 이들의 산화 생산물 설폰과 비교하여 매우 비-극성 분자이다. 따라서, 정제 스트림에 통상적으로 함유된 벤조티오펜 및 디벤조티오펜과 같은 이종-방향족 황화물을 선택적으로 산화시켜, 더 높은 극성 특징은 이들 이종-방향족 화합물에 부여된다. 상기 황 화합물에서 극성의 증가는, 예를 들어, 추출 및/또는 흡착과 같은 공지의 또는 미래 개발될 방법에 의해, 이들 화합물의 제거를 가능하게 한다. 유사하게, 유기 질소 화합물은 같거나 또는 유사한 메커니즘에 의해 산화 및 분리된다.

[0038] 상기 가스 산화제는 액체 공급원료에 가스 산화제를 용해시키기에 효과적인 조건하의 혼합 존에서 일반적인 액체 상 공급원료 (및 어떤 구현 예에 있어서, 과산화물 전구체)와 혼합된다. 상기 가스 산화제는 실질적으로 액체 상 작동을 허용하는 반응기에 충진하기 전에 탄화수소 공급원료에서 용해된다. 이들 액체 상 산화반응은, 균일 촉매가 사용된 구현 예에서, 실질적으로 단일-상일 수 있거나, 또는 이종 촉매가 사용된 구현 예에서, 실질적으로 2-상 (고체-액체)일 수 있다.

[0039] 일반적으로, 상기 공급원료는 목표 반응 존 온도로 가열된다. 상기 공급원료는 가열 전, 동안, 및/또는 후에

산소-함유 스트림과 접촉될 수 있다.

[0040] 어떤 구현 예에 있어서, 가스 산화제-강화 피드를 사용하는 산화 공정은 가스 산화제 및/또는 탄화수소 피드스트림의 온도가 상승하도록 상기 혼합 존의 업스트림을 예열시키는 단계로 시작한다.

[0041] 하나의 구현 예에 있어서, 도 1에 나타낸, 산화 탈황 시스템은 일반적으로 혼합 존 (10), 가열 존 (20), 플래싱 존 (30), 산화반응 (50) 및 산화 부산물 분리 존 (60)을 포함한다. 벤조티오펜 및 디벤조티오펜과 같은 원하지 않는 이종-방향족 황화물을 함유하는 공급원료 (1) 및 가스 산화제 스트림 (2)은 공급원료에 적어도 일부의 가스 산화제를 용해시키고, 이의 상당 부분이 액체 상에 있도록 혼합 존 (10)에서 친밀하게 혼합된다. 상기 혼합물은 가열 존 (20), 예를 들어, 하나 이상의 가열로에서 반응 온도로 가열되고, 상기 가열된 혼합물은 플래싱 존 (30), 예를 들어, 하나 이상의 플래쉬 드럼 용기로 통과된다. 상기 공급원료 및 가스 산화제는 또한 가열 존 (20) 또는 이것의 대체물, 예를 들어, 하나 이상의 피드/유출물 열교환기와 협력하여, 개별적으로 가열 (도시되지 않음)될 수 있어, 상기 산화반응 존의 유출물로부터 열을 회수한다. 포화 가스 산화제를 함유하는 산화제-강화 피드스트림 (4)은 버텀 스트림으로서 플래싱 존 (30)으로부터 이동되고, 산화반응 존 (50)으로 통과된다. 공급원료의 경질 성분 및 과량의 산화제 가스를 포함할 수 있는, 과량의 가스 (3)는 플래싱 존 (30)에서 플래쉬 오프된다 (flashed off). 스트림 (3)의 전부 또는 일부는 (도 1에서 파선으로 나타낸 바와 같이) 선택적으로 공급원료와 혼합을 위해 혼합 존 (10)으로 재순환될 수 있다. 산화반응 존 (50)으로부터 산화된 생산물인, 반응기 유출물 (5)은 설폭사이드 및/또는 설폰을 함유하는 산화 부산물 스트림 (6)을 분리시키고 탈황 탄화수소 스트림 (7)을 회수하기 위해 분리 존 (60)으로 통과된다. (도 1에서 파선으로 나타낸) 어떤 선택적인 구현 예에 있어서, 예를 들어, 용해된 가스 산화제의 농도를 증가시키기 위해, 탈황 탄화수소 유출물 (7)의 일부 (9)는 희석 스트림 (diluent stream)으로서 반응기로 다시 재순환된다. (도 1에 파선으로 나타낸) 부가적인 선택적 구현 예에 있어서, 부가적인 공급원료 (11)는 산화반응 존 (50)으로 도입될 수 있다.

[0042] 또 다른 구현 예에 있어서, 도 2에 나타낸, 산화 탈황 시스템은 일반적으로 혼합 존 (110), 가열 존 (120), 플래싱 존 (130), 인-시튜 과산화물 발생 존 (140), 산화반응 존 (150) 및 산화 부산물 분리 존 (160)을 포함한다. 벤조티오펜 및 디벤조티오펜과 같은 원하지 않는 이종-방향족 황화물을 함유하는 공급원료 (101), 과산화물 전구체 화합물을 함유하는 스트림 (112) 및 가스 산화제 스트림 (102)는 공급원료 및 과산화물 전구체에 가스 산화제의 적어도 일부에 용해시키고, 이의 상당 부분이 액체 상에 있도록 혼합 존 (110)에서 친밀하게 혼합된다. 상기 혼합물은 가열 존 (120), 예를 들어, 하나 이상의 가열로에서 반응 온도로 가열되고, 상기 가열된 혼합물은 플래싱 존 (130)을 통과된다. 상기 공급원료 스트림 (101), 과산화물 전구체 화합물을 포함하는 스트림 (112) 및 가스 산화제 (102)는 또한 가열 존 (120) 또는 이것의 대체물, 예를 들어, 하나 이상의 피드/유출물 열교환기와 협력하여, 개별적으로 가열 (도시되지 않음)될 수 있어, 상기 산화반응 존의 유출물로부터 열을 회수한다. 포화 가스 산화제 및 과산화물 전구체를 함유하는 산화제-강화 피드스트림 (104)은 버텀 스트림으로서 플래싱 존 (130)으로부터 이동되고, 인-시튜 과산화물 발생 존 (140)으로 통과된다. 공급원료의 경질 성분 및 과량의 산화제 가스를 포함할 수 있는, 과량의 가스 (103)는 플래싱 존 (130)에서 플래쉬 오프된다. 스트림 (130)의 전부 또는 일부는 (도 2에서 파선으로 나타낸 바와 같이) 선택적으로 상기 공급원료 및 과산화물 전구체와 혼합시키기 위해 혼합 존 (110)으로 재순환된다. 존 (140) 내에서 인-시튜 발생된 과산화물을 함유하는 유출물 스트림 (114)는 산화반응 존 (150)으로 통과된다. 산화반응 존 (150)으로부터의, 산화 생산물인, 반응기 유출물 (105)은 설폭사이드 및/또는 설폰을 함유하는 산화 부산물 스트림 (106)을 분리시키고 탈황 탄화수소 스트림 (107)을 회수시키기 위해 분리 존 (160)으로 통과된다. (도 2에서 파선으로 나타낸 바와 같은) 어떤 선택적인 구현 예에 있어서, 예를 들어, 용해된 가스 산화제의 농도를 증가시키기 위해, 탈황 탄화수소 유출물 (107)의 일부 (109)는 희석 스트림으로서 반응기로 다시 재순환된다. (도 2에 파선에 의해 나타낸 바와 같은) 부가적인 선택적 구현 예에 있어서, 부가적인 공급원료 (111)는 산화반응 존 (150)으로 도입될 수 있다.

[0043] 인-시튜 발생된 유기 과산화물은 일반식 R'-OO-R이고, 여기서 R은 산화에 쉽게 민감한 노출된 3가 수소 (tertiary hydrogen)를 갖는 하나 또는 몇 개의 알킬기로 치환된 유기기를 함유하는 하나의 방향족, 다-고리 방향족, 또는 나프테노 (naphtheno)-방향족을 나타내고, R'는 바람직하게는 수소이다.

[0044] 도 1 및 2의 구현 예에서 반응기의 혼합 존 업스트림은 가스 산화제, 새로운 공급원료, 및 선택적으로, 반응기를 통하여 통과된, 재순환 생산물을 수용한다. 피드는 공급원료에 필요한 가스 산화제의 적어도 상당 부분을 용해시키기 위해 미리결정된 조건의 압력, 온도 및 몰 비 하에서 가스 산화제로 포화되어, 반응기 유입물로서 조합된 피드/용해된 가스 산화제 스트림을 생산한다. 더욱이, 파이핑, 히터 및 플래쉬 용기를 포함하는, 혼합 존의 가스 및 액상 성분 다운스트림의 체류 시간은 액체 공급원료에서 가스를 용해시키기 위해 가스 및 액체 사

이의 상호작용을 더욱 촉진할 수 있다.

[0045] 가스 상 산화제는 탄화수소 공급원료에서 필요한 가스 산화제의 적어도 상당 부분을 용해시키고, 반응기에 유입물로서 용해된 가스 산화제를 함유하는 실질적으로 단일 상의 액체 탄화수소 공급원료를 생산하기 위해 반응기의 업스트림에서 미리결정된 조건하에서 공급원료를 플래싱시켜 최소화 및 제거된다. 어떤 구현 예에 있어서, 상기 가스 산화제는 선택된 온도 및 압력에서 포화 수준 또는 그 이상으로 존재한다.

[0046] 명시된 상승 압력 조건은 액체 상에서 포화된 가스를 용해 및 유지시키기 위해 반응 존을 통하여 혼합 존으로부터 일련의 유닛 작동 내재 유지될 수 있다. 플래싱 존으로부터 플래쉬된 가스는 필요한 압력하에서 유지될 수 있거나 또는 혼합 존으로 재순환되기 전에 압축될 수 있다. 재순환된 탄화수소 (스트림 (9), (109)) 및 부가적인 탄화수소 피드 (스트림 (11), (111))는 또한 혼합 존의 작동 압력에서 혼합 존으로 도입될 수 있다.

[0047] 이러한 간단한 개략적인 예시 및 묘사의 목적을 위해, 정유공장 작동에 관습적으로 사용되고, 기술분야의 당업자에게 잘 알려진 다수의 밸브, 펌프, 온도 센서, 전자 제어기, 및 이와 유사한 것은 도시되지 않는다.

[0048] 상기 가스 산화제는 분자 산소 O_2, 공기와 같이 O_2를 함유하는 혼합물, 또는 산화 탈황 반응에서 반응물로서 적절한 산소의 다른 가스 공급원을 포함할 수 있다. 어떤 구현 예에 있어서, 산소 결핍 공기는 가스 산화제로서 사용될 수 있다, 즉, 산소의 농도는 약 21 vol.% 미만일 수 있다. 산소-함유 스트림은 일반적으로 적어도 0.01 vol.%.의 산소 함량을 갖는다. 가스는 공기로부터 공급될 수 있고, 선택적으로 질소와 같은 불활성 희석제와 조합하여 공급될 수 있다. 질소의 산화물과 같은 다른 가스 산화제는 또한 사용될 수 있다.

[0049] 본 공정에서 혼합 존은 충분한 가스 산화제가 탄화수소 공급원료에 용해되도록 실질적으로 액체 공급원료 및 가스의 필수적인 친밀한 혼합을 달성하는 적절한 장치일 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 혼합 존은 가스 산화제 및 공급원료를 위한 조합된 주입구를 포함할 수 있다. 효과적인 유닛 작동은 하나 이상의 가스-액체 분배기 용기들을 포함하고, 이러한 장치들은 스퍼저 (spargers), 주입 노즐, 또는 난류 혼합 (turbulent mixing)으로 가스 산화제를 액체 탄화수소로 주입하기 위한 충분한 속도를 부여하고 이에 의해 피드로 가스 포화를 촉진하는 기타 장치를 포함할 수 있다. 적절한 장치는 여기에서 도 3a 및 3b에 대하여 기재된다.

[0050] 예를 들어, 도 3a에서 나타낸 바와 같은, 어떤 구현 예에 있어서, 컬럼은 가스 분배기 용기 (270)으로 사용되고, 여기서 가스 산화제 (202)는 복수의 위치 (202a, 202b, 202c, 202d 및 202e)에서 주입된다. 가스 산화제는 공급원료에 가스 산화제를 효과적으로 용해시키는 적절한 혼합을 위한 컬럼으로 분배기를 통해 주입된다. 예를 들어, 적절한 주입 노즐은 가장 근접한 몇몇 플레이트 (위치 202a-202d) 및 컬럼의 하부 (위치 202e)에서 제공될 수 있다. 공급원료 (201) (또는 도 2의 구현 예에서와 같이, 공급원료 및 과산화물 전구체의 조합)는 컬럼의 하부 또는 상부로부터 공급될 수 있다. 유출물 (272)은 산화-강화 공급원료 (또는 도 2의 구현 예에서와 같이 공급원료 및 과산화물 전구체의 조합)이다.

[0051] 다양한 타입의 분배 장치는 사용될 수 있다. 예를 들어, 도 3b를 참조하면, 가스 분배기는, 혼합 존에서 포화 상태를 달성하기 위해, 컬럼 또는 용기에서 흐르는 탄화수소 공급원료로 가스 산화제를 균일하게 분배하도록 구성된 노즐 및/또는 젯트가 장착된 관형 주입기를 포함할 수 있다.

[0052] 산화 탈황에 적용되는 탄화수소 스트림은 원유, 역청, 바이오연료, 혈암유 (shale oils), 석탄 액화유 (coal liquids), 중간 정제 생산물 또는 이들의 증류 분획, 예를 들어 나프타, 가스 오일, 감압 가스 오일, 또는 감압 잔사유, 또는 이의 조합과 같은 자연적으로 발생하는 화석 연료로부터 유래될 수 있다. 적절한 공급원료는, 비록 어떤 다른 탄화수소 스트림이 본 발명의 시스템 및 방법의 실행으로부터 이득일 수 있다는 것을 기술분야의 당업자가 인식할지라도, 약 36℃ 내지 약 2000℃의 비등점 범위를 갖는 어떤 탄화수소 혼합물일 수 있다.

[0053] 여기에 기재된 혼합 존 및 플래싱 존을 사용하여, 기능적으로 유효량의 가스 산화제는 탄화수소 공급원료 (또는 도 2의 구현 예에서와 같이, 공급원료 및 과산화물 전구체의 조합)에서 용해될 수 있다. 상기 공급원료에 용해된 가스 산화제의 양은 혼합 존 및 플래싱 존의 작동 조건, 및 피드의 비등점을 포함하는, 다양한 요인에 의존한다.

[0054] 일반적으로, 여기에 기재된 공정에서 혼합 존에 대한 작동 조건은 약 1-100 bar, 어떤 구현 예에 있어서 약 1-50 bar, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 1-30 bar 범위의 압력; 약 20℃~400℃, 어떤 구현 예에 있어서 약 20℃~300℃, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 20℃~200℃ 범위의 온도; 약 0.1~30 minutes, 어떤 구현 예에 있어서 약 0.1~15 minutes, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 0.1~5 minutes의 체류 시간; 및 약 1:1~100:1, 어떤 구현 예에 있어서 약 1:1~30:1, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 1:1~5:1의 산화제 (O_2) 대 황 몰 비를

포함한다.

[0055] 불균일 촉매가 사용된 어떤 구현 예에 있어서, 상기 산화 탈황 반응 존은 기술분야의 당업자에게 알려진 적절한 액체-고체 반응 존일 수 있다. 예를 들어, 반응 존은 고정층 반응기, 에불레이팅 베드 반응기 (ebullated bed reactors), 슬러리층 반응기, 이동층 반응기, 연속 교반 탱크 반응기, 및/또는 관형 반응기와 같은, 하나 이상의 반응기를 포함할 수 있다. 고정층 반응기는 또한 복수의 촉매 층을 포함할 수 있다.

[0056] 산화 촉매는 Mn, Co, Fe, Cr 및 Mo로부터 선택된 것을 포함하는, 주기율표의 VB족 내지 VIIIB 족의 금속을 갖는 하나 이상의 불균일 촉매로부터 선택될 수 있다. 적절한 촉매 물질은, 상기에서 정의된 바와 같은, 화학식 M_xO_y의 적어도 하나의 산화물을 포함하고, 원소 M은 바람직하게는 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 개별적으로 또는 혼합물로, 산화 몰리브덴 MoO_3, 산화 바나듐 V_2O_5 및 산화 지르코늄 ZrO_2은 유용할 수 있다. 상기 촉매 물질은 분말, 볼 또는 압출물 (extrudates)의 형태로 제공될 수 있다.

[0057] 예를 들어, 이종 촉매 시스템을 사용하는 여기에 기재된 어떤 구현 예는 본 공정에 대한 적용 범위를 가능하게 한다. 예를 들어, 여기에 기재된 공정은 스키드 장착형 유닛 (skid mounted units), 예를 들어, 터미널, 파이프라인, 차량 정비소 겸 주유소 (garages), 주유소 앞마당 (forecourt), 또는 황 민감성 탄화수소 개질제 (sulfur sensitive hydrocarbon reformers) 및 연료 전지가 사용되는 온 보드 (on board) 연료 전지를 함유하는 차량에 대해 수행될 수 있다.

[0058] 어떤 구현 예에 있어서, 상기 촉매는, 구리, 아연, 세륨, 코발트, 텅스텐, 니켈, 바나듐, 몰리브덴, 백금, 팔라듐, 철 및 이의 혼합물의 산화물 및/또는 유기 금속 복합물과 같은, 상기 공급원료와 혼합되는, 적절한 균일 산화 탈황 촉매일 수 있다.

[0059] 일반적으로, 여기에 기재된 공정에서 산화반응 존에서 작동 조건은 약 1-100 bar, 어떤 구현 예에 있어서 약 1-50 bar, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 1-30 bar 범위의 압력; 약 20℃~400℃, 어떤 구현 예에 있어서 약 20℃~300℃, 및 또 다른 구현 예에 있어서약 20℃~200℃ 범위의 온도; 약 5~180 minutes, 어떤 구현 예에 있어서 약 15~90 minutes, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 15~30 minutes의 체류 시간; 및 약 1:1~100:1, 어떤 구현 예에 있어서 약 1:1~30:1, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 1:1~5:1의 산화제 (O_2) 대 황 몰 비를 포함한다.

[0060] 여기에 기재된 공정에서 플래쉬 용기에 대한 작동 조건은 약 1-100 bar, 어떤 구현 예에 있어서 약 1-50 bar, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 1-30 bar 범위의 압력; 약 20℃~400℃, 어떤 구현 예에 있어서 약 20℃~150℃, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 20℃~200℃ 범위의 온도; 약 5~180 minutes, 어떤 구현 예에 있어서 약 15~90 minutes, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 30~60 minutes의 체류 시간; 및 약 1:1~100:1, 어떤 구현 예에 있어서 약 1:1~30:1, 및 또 다른 구현 에에 있어서 약 1:1~5:1의 산화제 대 황의 몰 비를 포함한다.

[0061] 여기에 기재된 공정에서 인-시튜 과산화물 발생 용기에 대한 작동 조건은 약 1-100 bar, 어떤 구현 예에 있어서 약 1-50 bar, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 1-30 bar 범위의 압력; 약 20℃~300℃, 어떤 구현 예에 있어서 약 20℃~150℃, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 35℃~60℃ 범위의 온도; 약 5~180 minutes, 어떤 구현 예에 있어서 약 15~90 minutes, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 30~60 minutes의 체류 시간; 및 약 1:1~100:1, 어떤 구현 예에 있어서 약 1:1~30:1, 및 또 다른 구현 예에 있어서약 1:1~4:1의 산화제 대 황의 몰 비를 포함한다.

[0062] 설폭사이드 및 설폰의 제거를 위한 생산물 분리 존은 이러한 목적을 위한 알려진 적절한 유닛 작동 또는 일련의 유닛 작동, 예를 들어, 하나 이상의 추출 및/또는 흡착 유닛 작동일 수 있다.

[0063] 여기에서 공정 및 시스템에 따르면, 산소 및 액체 탄화수소는 상대적으로 높은 압력에서 용기에서 접촉되고, 그 다음 가스는 플래쉬 드럼에 플래쉬 오프되며, 이에 의해 산소 함유 액체는 산화 탈황을 위해 적절한 반응기로 보내지는데, 중요한 관점은 가스 상의 제거 또는 최소화이다. 따라서, 불균일 촉매를 사용하는 반응 존에서, 고체 촉매 상 및 탄화수소의 형태의 액체 상 및 액체에 용해된 산소를 포함하는, 실질적으로 2-상 시스템은 제공된다.

[0064] 이들 시스템 및 공정은 결정된 압력 및 온도에서 혼합 용기 내의 탄화수소 액체와 가스 산화제를 혼합 및 그 다음 가스 상을 플래싱 오프시키는 산화 탈황에서 3 상 반응기의 사용을 제거할 수 있다. 반응를 위해 충분한, 오직 액체 상에 용해된 산소는 산화 반응기 (또는 도 2의 구현 예에서 인-시튜 과산화물 발생 용기)로

통과된다.

[0065] 가스 용해도는 탄화수소 타입, 압력 및 온도의 함수이다. 탄화수소는 가스 산화제를 흡수 또는 용해시키기 위한 어떤 역량을 갖는다. 용해된 가스 산화제의 농도를 증가시키기 위해, 상기 분리 단계 이후에 산화 반응기 유출물 또는 탈황 탄화수소는 희석제로서 반응기로 다시 재순환될 수 있다.

[0066] 따라서, 여기의 시스템 및 공정으로, 3 상 반응기의 사용은 제거되고, 산화 탈황을 위해 요구된 가스성 산소(산소, 공기, 질소의 산화물)은 용액에서 이용가능하다. 오일/산소 용액 (및 어떤 구현 예에 있어서, 희석제, 예를 들어, 생산물 분리 존으로부터 탈황 탄화수소의 형태)은 그 다음 오일 및 산소가 반응하는 적절한 반응기로 공급될 수 있다. 가스 상에서 부가적인 산화제는 요구되지 않고, 따라서 산소 재순환은 회피된다. 그러므로, 종래의 큰 반응기는 훨씬 더 작거나 또는 간단한 반응기로 대체될 수 있다. 훨씬 더 작거나 또는 간단한 반응기의 사용에 부가하여, 가스 상 산소 재순환 압축기의 사용은 회피될 수 있다. 반응을 위해 요구된 모든 산소가 반응기 앞에 용액에서 이용가능할 수 있기 때문에, 반응기 내에 산소 가스를 순환시키는 것이 필요없고, 재순환 압축기를 필요로 하지 않는다. 재순환 압축기의 제거 및 예를 들어, 플러그 흐름 (plug flow) 또는 관형 반응기의 사용은, 산화 공정에서 투자 비용을 크게 감소시킨다.

[0067] 실시 예:

[0068] 탄화수소 용액에서 산소. 0.8346 Kg/lt의 밀도 및 500 ppmw의 황 함량을 갖는 경유의 산소 용해도는 Invensys System Inc에 의해 판매 허가된 PROII simulation software를 사용하여 계산된다. 흐름도는 도 4에 나타낸다. 상기 경유에 대한 증류 데이터는 표 3에 제공된다.

표 3

[0069] ASTM D86 증류

W% 오프 (Off)	온도, ℃
IBP	182
5%	198
10%	209
30%	236
50%	265
70%	295
90%	333
95%	341
EBP	352

[0070] 표 4는 온도 및 압력의 함수에 따른 경유에서 산소의 용해도 (mol%)를 나타낸다:

표 4

[0071] 경유에서 산소의 용해도

	경유 온도에서 산소의 Mol%			
압력, bar	100 ℃	200 ℃	300 ℃	350 ℃
1	0.002	0.002	NA	NA
10	0.017	0.018	NA	NA
20	0.034	0.037	0.043	NA
30	0.050	0.055	0.065	NA
40	0.066	0.072	0.087	0.097
50	0.081	0.090	0.108	0.122
80	0.124	0.138	0.169	0.192
100	0.150	0.168	0.207	0.236
150	0.210	0.238	0.292	0.334
200	0.263	0.298	0.366	0.418

[0072] NA - 모두 기상 (vapor phase).

[0073] 동일한 디젤은 산화 탈황에 적용된다. 500 ppmw 황은 황 화합물의 완전 산화를 위해 용액 내에 0.003 mol%의 산소를 요구한다. 이것은 2.35 bars의 산소 분압을 요구한다. 상기 반응은 100 ℃에서 0.017 mol%인, 과량의 산화제를 상기 반응에 공급하도록 10 bars에서 모의 실행된다.

[0074] 표 5는 대표적인 공정에서 다른 스트림의 몰 분율 및 비율을 나타낸다.

표 5

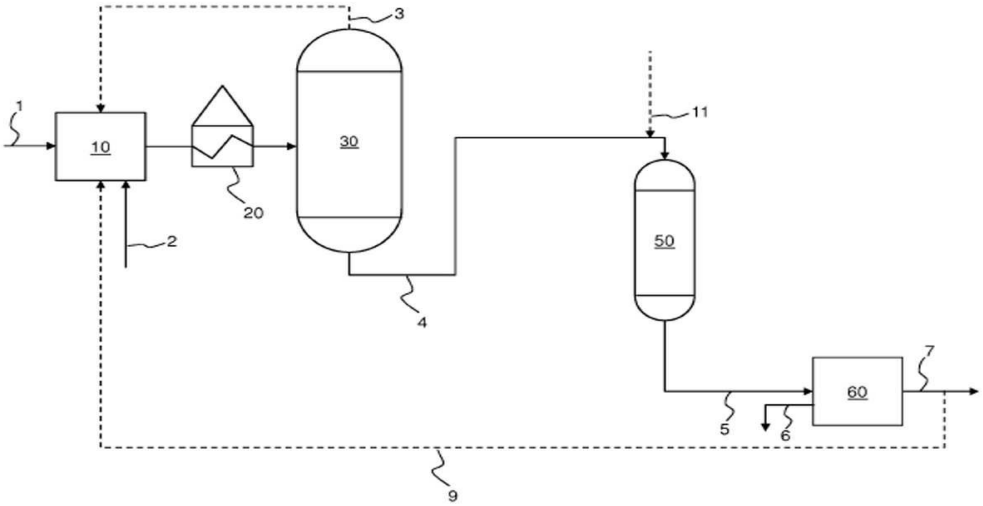
스팀명 스팀 설명		VR	산소	O_2재순환	VR+산소
상		액체	증기	O2재순환	VR+산소
온도	C	400.000	90.000	200.000	200.000
압력	KG/CM/2	10.000	10.000	50.000	50.000
총 몰비율	KG-MOL/HR	1.936	35.686	35.421	3.293
총 질량비율	KG/HR	1000.001	1141.912	1134.374	1507.538
몰분율					
O2		0.000	1.000	1.000	0.122
HXDECANE		0.000	0.000	0.000	0.000
NBP 329		0.001	0.000	0.000	0.001
NBP 337		0.033	0.000	0.000	0.029
NBP 351		0.031	0.000	0.000	0.027
NBP 365		0.045	0.000	0.000	0.039
NBP 378		0.070	0.000	0.000	0.061
NBP 392		0.062	0.000	0.000	0.054
NBP 406		0.060	0.000	0.000	0.053
NBP 419		0.061	0.000	0.000	0.054
NBP 440		0.112	0.000	0.000	0.098
NBP 468		0.126	0.000	0.000	0.111
NBP 496		0.120	0.000	0.000	0.105
NBP 523		0.109	0.000	0.000	0.096
NBP 551		0.101	0.000	0.000	0.088
NBP 575		0.047	0.000	0.000	0.041
NBP 603		0.022	0.000	0.000	0.020
중량 분율					
O2		0.0000	1.0000	0.9991	0.0085
HXDECANE		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NBP 329		0.0006	0.0000	0.0000	0.0006
NBP 337		0.0200	0.0000	0.0002	0.0196
NBP 351		0.0202	0.0000	0.0001	0.0199
NBP 365		0.0307	0.0000	0.0001	0.0303
NBP 378		0.0499	0.0000	0.0002	0.0494
NBP 392		0.0466	0.0000	0.0001	0.0461
NBP 406		0.0483	0.0000	0.0001	0.0479
NBP 419		0.0516	0.0000	0.0000	0.0512
NBP 440		0.1032	0.0000	0.0000	0.1023
NBP 468		0.1285	0.0000	0.0000	0.1275
NBP 496		0.1338	0.0000	0.0000	0.1328
NBP 523		0.1330	0.0000	0.0000	0.1320
NBP 551		0.1330	0.0000	0.0000	0.1320
NBP 575		0.0665	0.0000	0.0000	0.0660
NBP 603		0.0342	0.0000	0.0000	0.0340
액체 중량분율		1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
총 분자량		516.604	31.999	32.025	457.831

[0075]

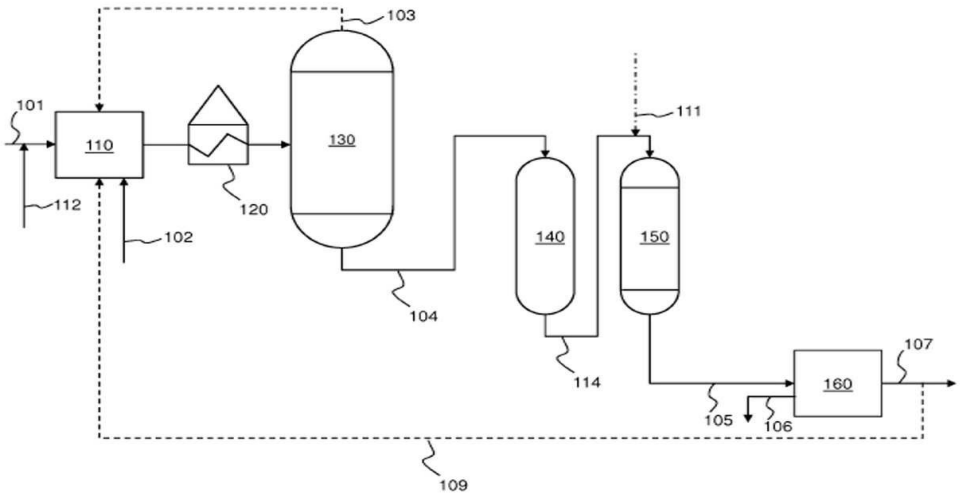
[0076] 본 발명의 방법 및 시스템은 상기 및 첨부된 도면에서 기재되었다; 그러나, 변형은 당업자에게 분명할 것이고, 본 발명의 보호의 범주는 하기 청구항들에 의해 한정될 것이다.

도면

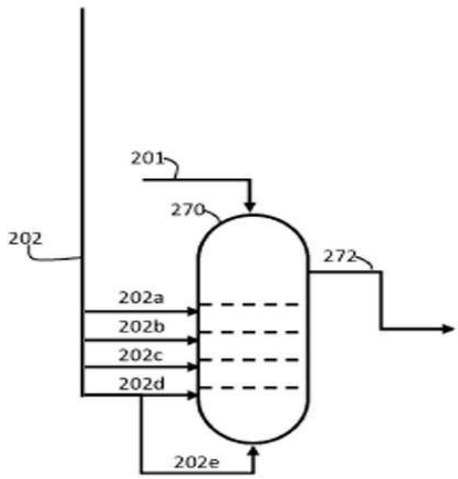
도면1


1
10
2
20
3
30
4
11
50
5
6
60
7
9

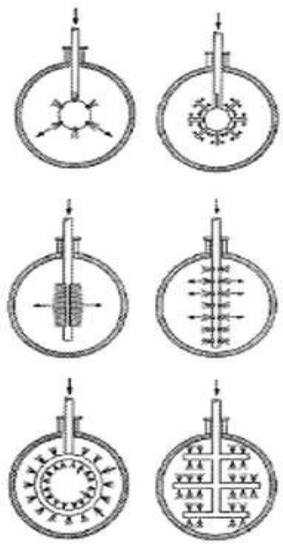
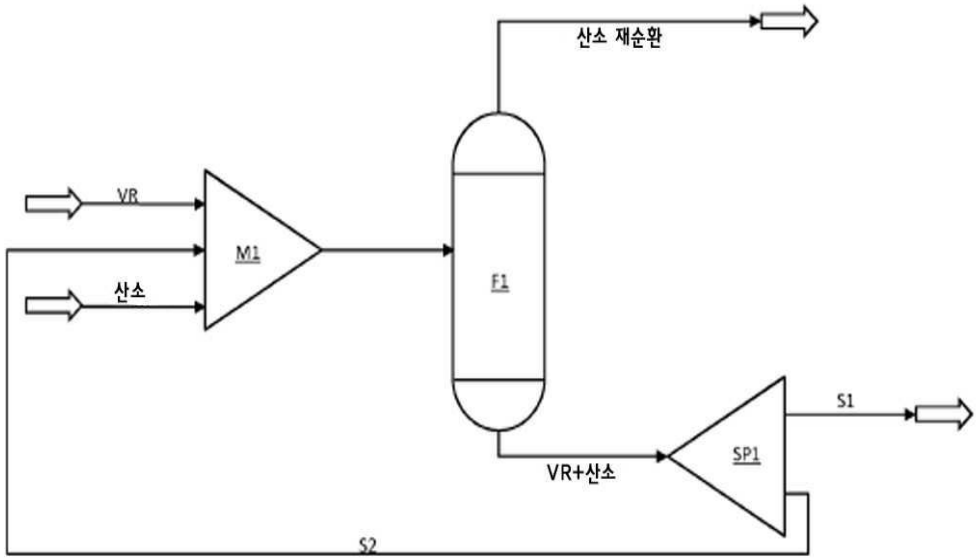
도면2


101
110
112
102
120
103
130
104
140
114
111
150
105
106
160
107
109

도면3a



도면3b



도면4