



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년12월06일  
 (11) 등록번호 10-1926217  
 (24) 등록일자 2018년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C10G 17/04 (2006.01) C07C 317/00 (2006.01)  
 C10G 27/04 (2006.01) C10G 53/14 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7003570  
 (22) 출원일자(국제) 2012년06월19일  
 심사청구일자 2017년01월17일  
 (85) 번역문제출일자 2014년02월11일  
 (65) 공개번호 10-2014-0064777  
 (43) 공개일자 2014년05월28일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/043118  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/009440  
 국제공개일자 2013년01월17일  
 (30) 우선권주장  
 13/181,043 2011년07월12일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US03505210 A1\*  
 US07314545 B2\*  
 US20090200206 A1  
 Schoenebeck, F., et al., Reductive Cleavage  
 of Sulfones and Sulfonamides by a Neutral  
 Organic Super-Electron-Donor (S.E.D.)  
 Reagent, Journal of the American Chemical  
 Society, 129(44), pp. 13368-13369  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 사우디 아라비아 오일 컴퍼니  
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스  
 5000  
 (72) 발명자  
 알-하찌, 애드난  
 사우디아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코,  
 피.오. 박스 5091  
 보우렌, 아브데노우어  
 사우디아라비아, 31311, 라스 타누라, 사우디 아  
 람코, 피.오. 박스 1634  
 코세오글루, 오머, 레파  
 사우디아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코,  
 피.오. 박스 8560  
 (74) 대리인  
 청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

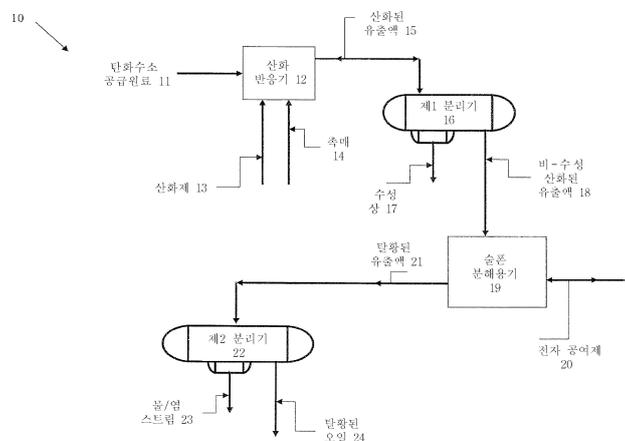
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 수퍼 전자 공여체에 의한 술폰 전환을 위한 공정

(57) 요약

전자 공여체는 황-함유 탄화수소 스트림의 산화 탈황 이후에 형성된 술폰 및 설폭사이드의 분해에 대해 제공되는 공정.

대표도



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- a. 황-함유 화합물을 포함하는 탄화수소 공급 원료를 산화 반응기에 공급하는 단계;
- b. 탄화수소 및 산화된 황-함유 화합물을 포함하는 탄화수소 스트림을 제조하기 위하여 탄화수소 공급 원료에 존재하는 황 화합물을 선택적으로 산화시키기에 충분한 조건하에서 상기 산화 반응기에 촉매 존재하의 산화제와 상기 탄화수소 공급 원료를 접촉시키는 단계;
- c. 상기 산화된 황-함유 탄화수소 스트림을 수성 상 및 비-수성 산화 유출물로 분리시키는 단계;
- d. 상기 비-수성 산화 유출물을 회수하는 단계 및 비-수성 산화 유출물을 상기 비-수성 산화 유출물에 존재하는 슬폰 및 설폭사이드를 환원시키기 위하여 전자 공여제와 접촉시키는 단계, 여기서 상기 d 단계는 부-산물 염 및 탈황된 탄화수소를 산출하기 위하여 슬폰 및 설폭사이드에서 탄소-대-황 결합의 환원적 절단에 의한 분해를 위한 것이며; 및
- e. 상기 부-산물 염을 분리하는 단계 및 탈황된 탄화수소 스트림을 회수하는 단계를 포함하는 슬폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키는 방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 전자 공여제의 1 내지 5 몰 당량이 상기 공급원료의 슬폰 및 설폭사이드 함량에 기초하여 사용되는 슬폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 3**

청구항 2에 있어서,

상기 전자 공여제의 1 내지 3 몰 당량이 사용되는 슬폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 분해는 100℃ 내지 300℃의 온도에서 수행되는 슬폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,

상기 분해는 100℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는 슬폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 6**

청구항 5에 있어서,

상기 분해는 100℃ 내지 150℃의 온도에서 수행되는 슬폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

상기 분해는 3kg/cm<sup>2</sup> 내지 30kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서 수행되는 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

상기 분해는 0.05h<sup>-1</sup> 내지 4.0h<sup>-1</sup>에서 수행되는 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 전자 공여체는 상기 숄폰 및 설폭사이드의 환원적 절단을 수행하기에 충분한 산화 전위를 반드시 갖는 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 10**

청구항 9에 있어서,

상기 전자 공여체는 테트라아자알켄인 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서,

상기 테트라아자알켄은 비스이미다졸일리덴인 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 12**

청구항 1에 있어서,

상기 탄화수소 공급원료는 원유, 오일, 웨일 오일, 석탄 액체, 중간 정제 생성물 및 이의 증류 유분인 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 13**

청구항 9에 있어서,

상기 전자 공여체는 포화 칼로멜 전극 (saturated calomel electrode)에 대해 기준된 디메틸포름아미드에서 적어도 -1.2V의 반 전위를 갖는 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 14**

청구항 12에 있어서,

상기 탄화수소 공급원료는 36℃ 내지 2000℃의 범위에서 비등하는 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 15**

청구항 1에 있어서,

단계 c) 이후, 상기 비-수성 산화 유출물은 용매 추출에 적용되는 숄폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 16**

청구항 15에 있어서,

상기 용매는 극성 용매인 술폰 및 설펍사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 17**

청구항 15에 있어서,

상기 추출은 20℃ 및 60℃ 사이 및 1 및 10 bars 사이의 압력에서 수행되는 술폰 및 설펍사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 18**

청구항 15에 있어서,

상기 추출 단계 이후에, 상기 추출된 유출물은 흡착에 적용되는 술폰 및 설펍사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 19**

청구항 18에 있어서,

상기 흡착 물질은 활성탄소, 실리카 겔, 알루미나, 천연 점토, 및 활성탄소, 실리카 겔 및 알루미나에 적용된 극성 중합체로 이루어진 균으로부터 선택된 술폰 및 설펍사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**청구항 20**

청구항 18에 있어서,

상기 흡착 존은 20℃ 및 60℃ 사이 및 1 및 15 bars 사이의 압력에서 작동되는 술폰 및 설펍사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 2011년 7월 12일자에 출원된 미국 특허출원 제13/181,043호의 우선권을 주장하며, 상기 출원들의 전체적인 내용은 참조로서 본 발명에 모두 포함된다.

[0002] 본 발명의 공정은 원유(crude oil) 또는 증류 오일(distilled oil)의 산화 탈황(oxidative desulfurization), 또는 통합된 수소화탈황(hydrodesulfurization) / 산화 탈황 후 산화된 황-함유 화합물의 제거에 관한 것이다. 좀더 구체적으로는, 본 발명은 산화 탈황 후 잔여 술폰 및 설펍사이드의 분해 공정에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 원유는 연료 및 석유화학 공급원료로서 사용되는 세계의 탄화수소의 주요 공급원이다. 천연 석유 또는 원유의 조성이 상당히 다양한 반면, 모든 원유는 황 화합물을 함유하고, 대부분은 산소를 함유하는 질소화합물을 함유하지만, 대부분 원유의 산소 함량은 낮다. 일반적으로, 원유에서 황 농도는 약 5 중량% 미만으로, 대부분 원유는 약 0.5 내지 약 1.5 중량%의 황 농도 범위를 갖는다. 질소 농도는 통상 0.2 중량% 미만이지만, 1.6 중량%보다 높을 수 있다.

[0004] 원유는 수송 연료 및 석유화학 공급원료를 생산하기 위해 정유공장에서 정제된다. 통상적으로, 수송용 연료는 특히 최종 사용 요구 사항을 충족하도록 상기 원유로부터 증류된 유분 (fraction)의 가공 및 혼합에 의해 제조된다. 오늘날 대량으로 이용가능한 대부분의 원유는 황이 많기 때문에, 상기 증류된 유분은 성능 요구 사항 및 /또는 환경 기준을 충족하는 생산물을 산출하기 위해 탈황되어야 한다.

[0005] 연료에서 황-함유 유기 화합물은, 실제로, 환경 오염의 주요 원인이다. 상기 황 화합물은 연소 과정동안 황 산화물로 전환되고, 황 산소산 (sulfur oxyacids)을 제조하며, 입자 방출물 (particulate emission)의 원인이 된다. 산소화 연료 (Oxygenated fuel) 혼합 화합물 및 메탄올 및 디메틸 에테르와 같은, 탄소-대-탄소 화학 결합이 없거나 또는 거의 없는 함유 화합물은, 연기 및 엔진 배기 방출물 (engine exhaust emissions)를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이러한 타입의 대부분 화합물은 매우 높은 증기압을 가지며 및/또는 디젤 연료에

서 거의 불용성이고, 이들은 이들의 세탄가 (cetane number)에 의해 나타난 바와 같이, 열악한 점화 품질 (ignition quality)을 갖는다. 예를 들어, 이들의 황 및 방향족 함량을 감소시키기 위한 화학적 수소화처리 및 수소화에 의한 정제된 디젤 연료는, 또한 연료 윤활성 (lubricity)에서 감소를 일으킨다. 낮은 윤활성의 디젤 연료는 연료 펌프, 인젝터, 및 고압 하에서 연료와 접촉하는 다른 이동 부품의 과도한 마모를 일으킬 수 있다. 180°C - 370°C의 범위에서 명목상 비등하는 증류 유분인, 중간 증류는, 압축 점화 내연엔진 (compression ignition internal combustion engines) (디젤 엔진)에서 사용하기 위한 연료용 또는 연료의 혼합 성분용으로 사용된다. 이들은 일반적으로 약 1 내지 3 중량%의 황을 함유한다. 중간 증류 유분에 대한 요구 사항은 유럽 및 미국에서 1993년 이래로 3000 ppmw (part per million weight) 수준으로부터 5-50 ppmw 수준으로 감소되어 왔다.

[0006] 매우 낮은 황 함량 연료에 대한 이러한 규제를 따르기 위하여, 정제장치 (refiners)는 상기 정제장치 게이트에서 더 낮은 황 수준을 갖는 연료를 만들어야 이들이 상기 게이트에서 혼합한 후 상기 엄격한 요구 사항을 충족할 수 있다.

[0007] 저압 통상적 수소화탈황 (HDS) 공정은 정제 수송 연료의 혼합을 위한 석유 증류로부터 대부분 (major portion)의 황을 제거하기 위해 사용될 수 있다. 이들 유닛은 상기 황 원자가 다-환 방향족 황 화합물에서와 같은 입체 장애인 화합물로부터 황을 제거하기 위해 온화한 조건 (즉, 30 바 압력)에서 충분하지 않다. 이것은 상기 황 헤테로원자가 두 개의 알킬기 (예를 들어, 4,6-디메틸디벤조티오펜)에 의해 장애된 경우는 더욱 그렇다. 이러한 장애된 디벤조티오펜은 50 내지 100 ppmw와 같은 낮은 황 수준에서 영향력을 갖는다. 가혹한 작동 조건 (즉, 더 높은 수소 분압, 온도, 촉매 부피)은 이들 처리하기 어려운 황 화합물로부터 황을 제거하기 위해 적용되어야 한다. 수소 분압의 증가는 오직 재순환 가스 순도를 증가시켜 수행될 수 있고, 또는 새로운 기초 유닛 (grassroots unit)은 반드시 설계되어야 하고, 이는 비용이 많이 드는 선택이다. 가혹한 작동 조건의 사용은 수율 손실, 낮은 촉매 순환 및 생산 품질 변형 (예를 들어, 색상)을 결과한다.

[0008] 미래의 더 엄격한 요구사항을 충족시키기 위하여, 이러한 장애 황 화합물은 또한 증류 공급원료 및 생산물로부터 제거되어야 할 것이다. 상기 필요는 새로운 비-통상적 (non-conventional) 공정 기술을 개발하려는 노력을 하게 한다. 산화 탈황은 낮은 수준으로 황을 감소시키기 위한 알려진 기술 중 하나이다. 그러나, 황은 H<sub>2</sub>S로서 제거되고 질소는 NH<sub>3</sub>로서 제거되는, 상기 수소화탈황 공정에서 일반적인 상황과 달리, 상기 산화 탈황은 산화된 황 (예를 들어, 설펡사이드 및 숄폰) 및 질소화합물을 유도할 것이다. 예를 들어, 500 ppmw의 황을 초기에 함유하는 수소화처리된 디젤의 천 톤의 산화 탈황은 총 전환을 고려하여, 1톤의 숄폰의 형성을 유도할 것이다. 이들 산화된 화합물은 그 다음 추출 또는 흡착의 수단에 의해 더욱 제거된다.

[0009] 탄화수소 연료에서 통상적으로 존재하는 황-함유 화합물은 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 및 4,6-디메틸-디벤조티오펜과 같은 알킬 유도체와 같은 방향족 분자뿐만 아니라 설펡사이드, 디설펡사이드, 및 머캡탄 (mercaptans)과 같은 지방족 분자를 포함한다. 이들 방향족 분자는 지방족 분자보다 더 높은 비등점을 갖고, 결과적으로 고급 비등 유분에서 더욱 많다.

[0010] 상기 지방족 황 화합물은 상기 수소화탈황 방법을 사용하여 쉽게 탈황되지만, 몇몇의 높은 분지형 지방족 분자는 황 원자 제거를 방해할 수 있고, 온건하게 탈황하기가 더 어렵다.

[0011] 상기 황-함유 방향족 화합물 중에서, 티오펜 및 벤조티오펜은 상대적으로 수소화탈황하는 것이 쉽지만, 반면 상기 고리 화합물에 알킬기의 부가는 수소화탈황의 어려움을 다소 증가시킨다. 상기 벤조티오펜 족에 또 다른 고리를 첨가하여 결과하는 디벤조티오펜은 탈황하는 것을 더 어렵게 하는 경향이 있고, 상기 어려움은 탈황하는데 가장 어려운 디-베타 치환으로 이들의 알킬 치환에 따라 크게 변화하여, 이들의 "처리하기 어려운 (refractory)" 통칭을 정당화한다. 이들 소위 베타 치환기는 상기 촉매 상에 활성 부위를 인식하는 것으로부터 헤테로 원자를 방해한다. 따라서 소위 "처리하기 어려운 황 (refractory sulfur)"의 경제적인 제거는 달성하기가 매우 어렵고, 그러므로, 약 10 ppmw 이하 수준의 황으로 탄화수소 연료에서 황 화합물의 제거는 현 수소처리 기술에 의해 매우 비용이 많이 든다. 더욱 엄격한 황 요구사항을 충족하기 위하여, 이들 처리하기 어려운 황 화합물은 탄화수소 연료 스트림으로부터 제거되어야만 한다.

[0012] 탄화수소 스트림의 황 수준의 비용 효과적인 감소를 위한 그럴듯한 선택 가운데, 이것은 탄화수소 황 화합물이, 예를 들어, 원래의 탄화수소 스트림의 균형으로부터 황-내재 화합물을 제거하는 것을 가능하게 하는, 다른 화학적 및 물리적 특성을 갖는, 설펡사이드 또는 숄폰과 같이, 매우 온화한 조건하에서, 황 및 산소를 함유하는 화합물로 쉽게 전환되는 산화 반응 존을 수소화탈황 공정으로 통합하는 것이 고려될 수 있다. 산화된 황 화합물

의 제거를 위한 기술은 추출, 증류, 및 흡착 (adsorption) 공정 단계를 포함할 수 있다. 그러나, 상기 설폰사이드 및 술폰의 궁극적인 폐기에 대해 제안된 효과적인 방법은 없다.

[0013] 종래의 기술분야의 몇 가지 기술은 수소화탈황 및 산화 탈황 단계를 통합하는 탈황공정을 설명한다. 참조문헌으로 본 발명에 혼입된, 미국특허 제6,174,178호는, 예를 들어, 탄화수소 공급원료가 낮은 황 수준으로 황 함량을 감소시키기 위해 수소화탈황 반응 존에서 수소화탈황 촉매와 먼저 접촉하는 통합된 공정을 개시한다. 최종 탄화수소 스트림은 그 다음, 잔류 황이 온화한 조건하에서 산화된 황 화합물로 전환되는, 산화제를 함유하는 산화 존으로 완전한 형태로 보내진다. 잔류 잔여 산화제를 분해한 후, 생산된 산화된 황 화합물은 그 다음, 상기 산화된 황 화합물을 함유하는 스트림 및 산화된 황 화합물의 감소된 농도를 갖는 탄화수소 오일 스트림을 결과하는 용매를 사용하여 추출된다. 흡착의 최종 단계는 황을 초 저 (ultra low) 황 수준으로 도달하기 위해 후자에서 수행된다. 그러나, 상기 문헌은 상기 산화된 황 화합물의 궁극적 폐기를 위한 방법에 대한 교시 (teaching)를 제공하지 못한다.

[0014] 참조문헌으로 본 발명에 혼입된, 미국특허 제6,277,271호에 있어서, 탄화수소 오일의 탈황에 대한 공정을 개시하였고, 여기서 산화된 황 화합물을 함유하는 재순환 스트림 및 탄화수소 오일로 구성된, 스트림은 낮은 수준의 황을 얻기 위하여 수소화탈황 반응 존에서 수소화탈황 촉매와 접촉된다. 최종 탄화수소 스트림은 그 다음 상기 잔류 황 화합물을 산화된 황 화합물로 전환시키기 위하여 산화 반응 존에서 산화제와 완전한 형태로 접촉된다. 잔여 산화제를 분해한 후, 상기 산화된 황 화합물은 제거되어 이들 후자를 함유하는 스트림 및 감소된 농도의 산화된 황 화합물을 갖는 탄화수소 오일의 스트림을 결과한다. 산화된 황 화합물의 적어도 일부는 상기 공정으로부터 회수하는 탄화수소를 증가시키기 위해 수소화탈황 반응 존으로 다시 재순환된다. 그러나, 형성된 몇몇의 술폰 화합물은 상기 황 폐기 문제가 완전하게 해결되지 않는 채 초기 황 화합물로 다시 환원된다.

[0015] 참조문헌으로 본 발명에 혼입된, 미국특허 제6,087,544호는 증류 공급스트림 이하의 황 수준을 갖는 증류 연료를 생산하기 위한 공정을 개시한다. 상기 증류 공급스트림은 먼저 황의 약 50 내지 100 ppmw를 오직 함유하는 경질 유분, 및 중질 유분으로 먼저 분별화된다. 상기 경질 유분은 그 다음 그 안에 황의 전부를 실질적으로 제거하기 위하여 수소화탈황 반응 존으로 보내진다. 상기 탈황된 경질 유분의 최종 부분은 그 다음 낮은 황 증류 연료를 생산하기 위하여 상기 중질 유분의 반과 혼합된다. 그러나, 모든 상기 증류 공급스트림은 낮은 황 증류 연료 생산물을 얻기 위하여 회수되는 것은 아니다.

[0016] 참조문헌으로 본 발명에 혼입된, 미국특허 제6,174,178호는, 탄화수소가 낮은 황 수준으로 황 수준을 감소시키기 위해 수소화탈황 반응 존에서 수소화탈황 촉매와 먼저 접촉되는, 통합 공정을 개시한다. 최종 탄화수소 스트림은, 그 다음 잔류 황이 온화한 조건하에서 산화된 황 화합물로 전환되는, 산화제를 함유하는 산화 존으로 완전한 형태로 보내진다. 잔류 잔여 산화제를 분해한 후, 생산된 상기 산화된 황 화합물은 그 다음 산화된 황 화합물을 함유하는 스트림 및 산화된 황 화합물의 감소된 농도를 갖는 탄화수소 오일 스트림을 결과하는 용매를 사용하여 추출된다. 흡착의 최종 단계는 초 저 황 수준을 도달하기 위하여 후자에서 수행된다.

[0017] 참조문헌으로 본 발명에 혼입된, 미국특허 제6,277,271호는, 탄화수소 오일의 탈황을 위한 공정을 개시하며, 여기서 산화된 황 화합물을 함유하는 재순환 스트림 및 탄화수소 오일로 구성된 스트림은 낮은 수준의 황을 얻기 위하여 수소화탈황 반응에서 수소화탈황 촉매와 접촉된다. 최종 탄화수소 스트림은 그 다음 잔류 황 화합물을 산화된 황 화합물로 전환시키기 위해 산화 반응 존에서 산화제와 완전한 형태로 접촉된다. 잔여 산화제를 분해한 후, 상기 산화된 황 화합물은 제거되어, 이들 산화된 황 화합물을 함유하는 스트림 및 감소된 농도의 산화된 황 화합물을 갖는 탄화수소 오일의 스트림을 결과한다. 상기 산화된 황 화합물의 적어도 일부는 상기 산화된 황 화합물의 탄화수소 부분을 회수하기 위해 수소화탈황 반응 존으로 다시 재순환된다.

[0018] 참조문헌으로서 본 발명에 혼입된, W02002/18518호에 있어서, 2단계 탈황 공정은 수소처리장치 (hydrotreater)의 다운스트림에 위치된다. 수소화탈황 반응 존에서 수소처리된 후, 전체 증류 공급스트림은 그 다음 티오피 황 화합물을 상응하는 산화된 화합물, 즉, 술폰으로 전환시키기 위하여 수성 포름산계 과산화수소 이상성 산화 (aqueous formic acid based hydrogen peroxide biphasic oxidation)를 수행하기 위해 산화 반응 존으로 보내진다. 몇몇의 술폰은 산화 반응 동안 수성 마지막에는 산화 용액으로 가고, 후속 상 분리 단계에 의해 더욱 제거된다. 잔여 술폰을 함유하는 오일 상은 액체-액체 추출 단계에 최종 적용된다. 상기 술폰의 향방에 관한 언급은 없다.

[0019] 참조문헌으로서 본 발명에 혼입된, W02003/014266호는 탄화수소 스트림으로부터 황의 제거에 대한 공정을 개시한다. 상기 황 화합물을 함유하는 탄화수소 스트림은 산화반응 존으로 보내지고, 여기서 상기 유기 황 화합물이 수성 산화제를 사용하여 상응하는 술폰으로 산화된다. 상기 탄화수소 상으로부터 수성 산화제를 분리한

후, 최종 탄화수소 스트림은 수소화탈황 단계로 보내진다. 상기 최종 탄화수소는 실질적으로 황이 감소된다.

- [0020] 참조문헌으로서 본 발명에 혼입된, W02006/071793호는, 수송 연료용 혼합 성분 또는 수송 연료를 생산하기 위한 증류 공급원료의 황 및/또는 질소 함량을 감소시키는 공정을 개시한다. 상기 수소처리된 공급원료는 황 화합물을 촉매에 흡착된 상응하는 술폰으로 전환시키기 위하여 산화/흡착 존에서 산소-함유, 가스 및 티타늄-함유 메조다공성 (mesoporous) 산화 촉매와 접촉된다. 술폰의 향방에 관한 언급은 없다.
- [0021] 참조문헌으로서 본 발명에 혼입된, 미국 공개특허 제2005/0150819A1호는 탄화수소 스트림에서 발견된 황 화합물을 제거하기 위한 공정을 개시한다. 상기 황 화합물은, 예를 들어, 암모늄 복합체와 착화, 흡착 또는 추출을 통해 이들의 농도를 증가시키는, 농도 존에 먼저 도입되고, 그 다음 황 고갈된 (depleted) 석유 공급원료로부터 분리된다. 상기 분리된 황 화합물의 선택적 산화는 그 다음 가치있는 산소화 생산물 및 황 걸땀 탄화수소로 지지 촉매 (supported catalyst)의 존재하에서 공기 또는 산소를 사용하여 가스 상에서 수행된다.
- [0022] 본 발명에 참조로 혼입된, 미국특허 제6,368,495호에 있어서, 액체 탄화수소로부터 유기 황 화합물의 제거를 위한 효과적인 공정은 개시된다. 상기 공정은 가솔린, 디젤 연료, 및 등유를 포함하는, 다수의 석유 유분으로부터 티오펜 및 티오펜 유도체의 제거를 좀더 구체적으로 설명한다. 상기 공정의 제1 단계에 있어서, 상기 액체 탄화수소는 적어도 몇몇의 티오펜 화합물이 술폰으로 산화시키기 위하여, 산화 조건에 적용된다. 그 다음, 이러한 술폰은 탄화수소 (예를 들어, 하이드록시비페닐) 및 휘발성 황 화합물 (예를 들어, 이산화황)로 촉매적으로 분해될 수 있다. 탄화수소 분해 생산물은 가치있는 혼합 성분으로서 처리된 액체에 남는 반면, 상기 휘발성 황 화합물은 플래쉬 기화 또는 증류와 같이, 잘-알려진 기술을 사용하여, 처리된 액체로부터 쉽게 분리가능하다.
- [0023] 술폰의 환원적 제거 및 전형적인 설폰아미드의 환원 절단에 대하여, 알칼리 금속 (Li, Na, K), 리튬 나프탈레나이드 (lithium naphthalenide), HMPA를 갖는  $SmI_2$  또는 니켈 화합물의 존재에서  $LiAlH_4$ 를 사용하는 다른 방법은 보고되었다 (Jones, Simpkins et al. 1998) 및 (Prakash, Chacko et al. 2009). 모든 이들 환원 방법은 매우 공격적인 금속-함유 환원제에 의해 중재된다. 전기 화학 환원은 또한 아릴 술폰 (Jolivet et al., Tetrahedron Letters, 43 (44), 7907-7911 2002) ( $ArSO_2R$ ) 및 설폰아미드 (Klein et al., Journal of Electroanalytic Chemistry; 487(1): 66-71 (2000)의 환원적 절단을 위해 사용된다.
- [0024] 테트라아자알켄(tetraazaalkene)으로 술폰 및 설폰아미드의 환원 절단은 또한 보고되었다. 상기 화합물은 중성 유기 전자 수용체이고, 이것은 "수퍼-전자-공여체" 시약이라고 최근에 명명된 시약의 구성원이다(Schoenebeck, JASC, 129 (44): 13368-13369 (2007). 더욱 강력한 환원제는 비스이미다졸리덴(bisimidazolylidene)으로 합성된다. 그러나, 이것은 모델 화합물로만 수행된, 제한된 연구이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0025] 본 발명은 원유 또는 증류 오일의 산화 탈황, 또는 통합된 수소화탈황/산화 탈황 후 산화된 황-함유 화합물의 제거하는 공정을 제공한다. 좀더 구체적으로는, 본 발명은 산화 탈황 후 잔여 술폰 및 설폭사이드의 분해 공정을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

- [0026] 본 발명의 공정은 하기 단계를 포함하는 술폰 및 설폭사이드의 제거에 의해 탄화수소 공급원료를 향상시키기 위한 방법이다:
- [0027] a. 황-함유 화합물을 포함하는 탄화수소 공급 원료를 산화 반응기에 공급하는 단계;
- [0028] b. 탄화수소 및 산화된 황-함유 화합물을 포함하는 탄화수소 스트림을 제조하기 위하여 탄화수소 공급 원료에 존재하는 황 화합물을 선택적으로 산화시키기에 충분한 조건하에서 상기 산화 반응기에 촉매 존재하의 산화제와 상기 탄화수소 공급 원료를 접촉시키는 단계;
- [0029] c. 상기 산화된 황-함유 탄화수소 스트림을 수성 상 및 비-수성 산화 유출물 (effluent)로 분리시키는 단계;
- [0030] d. 상기 비-수성 산화 유출물을 회수하는 단계 및 상기 비-수성 산화 유출물에 존재하는 술폰 및 설폭사이드를

산화하기 위하여 전자 공여제와 이를 접촉시키는 단계; 및

[0031] e. 상기 숄폰 및 설폭사이드가 제거된 탄화수소 스트림을 분리시키는 단계 및 회수하는 단계.

[0032] 본 발명의 목적은 산화 탈황 후 남은 숄폰 및 설폭사이드에서 탄소-대-황 결합을 환원적으로 절단하는데 있다.

[0033] 본 발명의 또 다른 목적은 전자 공여제를 사용하여 숄폰 및 설폭사이드에서 탄소-대-황 결합의 환원성 절단을 효과적으로 하는데 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0034] 도 1은 본 공정에 앞서 일어난, 탄화수소 공급원료의 산화 탈황을 포함하는, 본 발명의 숄폰 분해 공정을 대표하는 개략도이다.

도 2는 본 공정에 앞서 일어난, 상기 탄화수소 공급원료의 산화 탈황 및 용매 추출을 포함하는, 본 발명의 숄폰 분해 공정을 대표하는 개략도이다.

도 3은 본 공정에 앞서 일어난, 상기 탄화수소 공급원료의 산화 탈황, 용매 추출 및 흡착을 포함하는, 본 발명의 숄폰 분해 공정의 대표적인 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0035] 본 발명의 공정에 따르면, 숄폰 및 설폭사이드와 같은, 황 화합물의 산화물을 함유하는 산화된 탄화수소 스트림은 고온에서 상기 황 화합물을 분해하기 위해 전자 공여제와 먼저 접촉된다. 이러한 공정에서 촉매를 사용하는 필요하지 않다.

[0036] 본 발명의 공정은 통상적으로 산화 탈황 또는 산화 탈황을 수반된 통합된 수소화탈황을 수반한다. 그러나, 이전에 언급한 바와 같이, 산화 반응 부산물, 즉 산화된 황 화합물의 궁극적 폐기에 대해 개시된 효과적인 방법은 없다. 본 발명의 공정은 전자 공여제로 이러한 폐기에 영향을 미치는 방법을 개시한다.

[0037] 하나의 관점에 있어서, 본 발명은 탄화수소 공급 원료, 특히 황 함유 화합물을 포함하는 탄화수소 공급 원료의 향상시키기 위한 방법을 제공한다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 탄화수소 공급 원료는, 상기 황 중에 부가하여 또는 대신하여 제거되고 산화될 수 있는 질소 함유 종을 포함할 것이다.

[0038] 본 발명의 하나의 구현 예인, 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 숄폰 전환 장치 (10)는 산화 반응기 (12), 제1 분리기 (16), 숄폰 분해 용기 (19) 및 제2 분리기 (22)를 포함한다. 탄화수소 공급원료 (11)는 상기 탄화수소 공급원료 (11)가 촉매 (14)의 존재하에서 산화제 (13)과 접촉하는 산화 반응기 (12)로 도입된다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 촉매 (14)는 본 공정 또는 다른 공정으로부터 재생될 수 있고, 새로운 촉매와 함께, 또는 새로운 촉매 대신에 공급된다.

[0039] 탄화수소 공급 원료 (11)는 어떤 석유계 탄화수소일 수 있고, 원소 황과 같은 다양한 불순물, 및/또는 황 및/또는 질소를 포함하는 화합물을 포함할 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 탄화수소 공급원료 (11)는 약 36°C 및 2000°C 사이의 비등점을 갖는 디젤 오일일 수 있다. 선택적으로, 탄화수소 공급 원료 (11)는 약 80°C 내지 약 560°C의 비등점을 가질 수 있다. 바람직하게는, 탄화수소 공급 원료 (11)는 약 180°C 내지 약 400°C사이의 비등점을 가질 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 탄화수소 공급원료 (11)는 고체 잔류물일 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 탄화수소 공급원료 (11)는 중질 탄화수소를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용된 바와 같은, 중질 탄화수소는 약 360°C를 초과하는 비등점을 갖는 탄화수소이고, 알칸 및 알켄 뿐만 아니라, 방향족 탄화수소 및 나프텐을 포함할 수 있다. 일반적으로, 특정 구현 예에 있어서, 상기 탄화수소 공급원료 (11)는 전체 범위 원유, 상압 증류 원유 (topped crude oil), 정유공장으로부터의 생산물 스트림, 정제 스트림 크래킹 공정으로부터의 생산물 스트림, 액화 석탄 (liquefied coals), 오일 또는 타르 모래로부터 회수된 액체 생산물, 역청 (bitumen), 오일 셰일 (oil shale), 아스팔텐, 중간 정제 생성물 및 이의 증류 유분 및 이와 유사한 것, 및 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0040] 상기 탄화수소 공급원료 (11)에 존재하는 대표적인 황 화합물은 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜과 같은 방향족 분자, 및 4,6-디메틸-디벤조티오펜과 같은, 알킬 디벤조티오펜 뿐만 아니라, 설파이드, 디설파이드, 및 머캅탄을 포함할 수 있다. 방향족 화합물은 통상적으로 더 저급 비등 유분에서 통상적으로 발견되는 것보다, 고급 비등 유분에서 더 많다.

[0041] 특정 구현 예에 있어서, 상기 탄화수소 공급원료 (11)는 질소 함유 화합물을 포함할 수 있고, 특정 구현 예에

있어서, 대표 화합물은 인돌, 카바졸, 아닐린, 퀴놀린, 아크리딘 (acridines), 및 이와 유사한 것을 포함하는, 염기 및 중성 질소 화합물을 포함할 수 있다.

- [0042] 산화 반응기 (12)는 디젤 타입 공급원료용 통상의 수소화탈황 공정에서 통상적으로 사용된 조건과 비교하여, 온화한 조건에서 작동될 수 있다. 좀더 구체적으로는, 특정 구현 예에 있어서, 산화 반응기 (12)는 약 20℃ 및 약 150℃ 사이의 온도, 선택적으로 약 30℃ 및 약 150℃ 사이의 온도, 선택적으로 약 30℃ 및 약 90℃ 사이의 온도, 또는 약 90℃ 내지 약 150℃ 사이의 온도에서 유지될 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 온도는 바람직하게는 약 30℃ 내지 약 75℃ 사이, 더욱 바람직하게는 약 45℃ 및 60℃ 사이이다.
- [0043] 산화 반응기 (12)의 작동 압력은 약 1 및 30 바 사이, 선택적으로 약 1 및 15 바 사이, 선택적으로 약 1 및 80 바 사이, 및 바람직하게는 약 2 및 3 바 사이일 수 있다. 산화 반응기 (12) 내에 상기 탄화수소 공급원료 (11)의 체류 시간은 약 1 및 180 분 사이, 선택적으로 약 15 및 180 분 사이, 선택적으로 약 15 및 90 분 사이, 선택적으로 약 5 및 60분 사이, 선택적으로 약 30 내지 60 분 사이, 선택적으로 약 60 및 120분 사이, 선택적으로 약 120 및 180 분 사이일 수 있고, 상기 탄화수소 공급원료 (11)에 존재하는 어떤 황 또는 질소 화합물의 산화를 위하여 충분한 양의 시간 동안 바람직하게 존재한다. 하나의 구현 예에 있어서, 산화 반응기 (12)내에 상기 탄화수소 공급원료 (11)의 체류 시간은 약 15 및 45분 사이이다. 비교를 위하여, 디젤 타입 공급원료의 통상의 수소화탈황은, 예를 들어, 약 330℃ 및 380℃ 사이의 온도, 약 50 및 80 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력, 및 약 0.5 및 21 l<sup>1</sup> 사이의 액체시간당 공간 속도 (liquid hourly space velocities)(LHSV)에서의, 더 가혹한 조건하에서 통상적으로 수행된다.
- [0044] 산화 반응기 (12)는, 그 안에 함유된 상기 황 및 질소 함유 화합물의 적어도 일부의 산화를 위해, 촉매 (14)의 존재하에서, 탄화수소 공급원료 (11) 및 산화제 (13) 사이에 충분한 접촉을 보장하도록 적절하게 형상화된 어떤 반응기일 수 있다. 산화 반응기 (12)에 대한 적절한 반응기는 배치 반응기, 고정층 반응기, 부유층 반응기 (ebullated bed reactors), 해제 반응기 (lifted reactors), 유동층 반응기 (fluidized bed reactors), 슬러리층 반응기 (slurry bed reactors), 및 이와 유사한 것을 포함할 수 있다. 탄화수소 공급원료 (11)에 존재하는 특정 황 및 질소 화합물은, 산화반응기 (12)에서 분리, 추출, 및/또는 흡착에 의해 나중에 제거될 수 있는, 숄론, 설펡사이드, 및 산화된 질소 화합물로 산화반응기 (12)에서 산화된다. 대표적인 산화된 질소 화합물은 피리딘 및 피롤-계 화합물 또는 피리딘-디푸란 화합물을 포함할 수 있다. 산화 동안, 빈번하게, 상기 질소 원자 자체는 산화되지 않지만, 오히려 상기 화합물은 잔여 화합물로부터 분리하는 것이 쉬운 화합물로 산화된다.
- [0045] 적절한 산화제는 공기, 산소, 오존, 과산화수소, 유기 과산화물, 하이드로퍼옥사이드 (hydroperoxides), 유기 과산 (peracids), 과산화산, 질소의 산화물, 및 이와 유사한 것, 및 이의 조합을 포함할 수 있다. 대표적인 과산화물은 과산화수소, 및 이와 유사한 것으로부터 선택될 수 있다. 대표적인 과산화수소는 t-부틸 과산화수소, 및 이와 유사한 것으로부터 선택될 수 있다. 대표적인 유기 과산은 과아세트산 및 이와 유사한 것으로부터 선택될 수 있다.
- [0046] 질소보다 황의 더 많은 농도를 갖는 탄화수소 공급원료에 대한 것과 같은, 특정 구현 예에 있어서, 상기 탄화수소 공급원료에 존재하는 황에 대한 황의 몰 비는 약 1:1 내지 50:1, 바람직하게는 약 2:1 및 20:1 사이, 더욱 바람직하게는 약 4:1 및 10:1 사이일 수 있다.
- [0047] 황보다 더 많은 질소 농도를 갖는 탄화수소 공급원료, 예를 들어, 특정 남아메리카 원유, 특정 아프리카 원유, 특정 러시아 원유, 특정 중국 원유, 및 코커, 열 크래킹 (thermal cracking), 비스브레이킹 (visbreaking), FCC 순환 오일, 및 이와 유사한 것과 같은, 특정 중간 정제 스트림에 대한 것과 같은, 특정 다른 구현 예에 있어서, 상기 탄화수소 공급원료에 존재하는 질소에 대한 산화제의 몰 비는 약 1:1 내지 50:1, 바람직하게는 약 2:1 및 20:1 사이, 더욱 바람직하게는 약 4:1 및 10:1 사이일 수 있다.
- [0048] 촉매 (14)는 화학식 MxOy를 갖는 적어도 하나의 금속 산화물을 포함할 수 있고, 여기서 M은 주기율표의 IVB, VB, 또는 VIB의 족으로부터 선택된 금속이다. 특정 대표적인 촉매는 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는 동종의 촉매일 수 있다. 대표적인 금속은 티타늄, 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 및 텅스텐을 포함할 수 있다. 특히 바람직한 금속은 몰리브덴 및 텅스텐의 산화물을 포함한다.
- [0049] 상기 오일에 대한 촉매의 비는 약 0.1 중량% 및 약 10중량% 사이, 바람직하게는 약 0.5중량% 및 약 5중량% 사이이다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 비는 약 0.5 중량% 및 약 2.5 중량% 사이이다. 선택적으로, 상기 비는 약 2.5 중량% 및 약 5 중량% 사이이다.

- [0050] 산화 반응기 (12)에 존재하는 촉매는 탄화수소 공급원료 (11)에 다양한 황 및/또는 질소 함유 화합물의 산화 속도를 증가, 및/또는 상기 산화 반응을 위해 필수적인 산화제의 양을 감소시킬 수 있고, 이에 의해 상기 황 및 질소 함유 화합물의 산화를 달성하기 위해 필요한 감소된 양의 산화제, 및/또는 짧은 시간에서 황 및 질소 함유 화합물의 상기 반응 및 산화의 완성을 달성한다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 촉매는 황 함유 화합물의 산화를 위해 선택적일 수 있다. 바람직한 구현 예에 있어서, 상기 촉매는 상기 탄화수소 공급원료 (11)에 존재하는 방향족 탄화수소의 산화를 최소화하는데 선택적이다.
- [0051] 상기 산화제 부-산물의 조성은 상기 공정에서 사용된 원래의 산화제의 성질에 기초해 변화될 것이다. 예를 들어, 상기 산화제가 과산화수소인 구현 예에 있어서, 물은 상기 산화 반응의 부-산물로서 형성된다. 상기 산화제가 유기 과산화물인 구현 예에 있어서, 알코올은 상기 산화 반응의 부-산물로서 형성된다. 부-산물은 상기 추출 및 용매 회수 단계 동안 통상적으로 제거된다.
- [0052] 산화된 황 및 산화된 질소 화합물을 포함하는, 산화 반응기 (12)로부터 산화된 유출액 (15)은, 산화 반응기 (12)로부터 방출되고, 제1 분리기 (16)에 전달되며, 여기서 상기 산화된 유출액 (15)은 방출되는 수성 상 (17), 및 슬폰 분해 용기 (19)로 전달되는 비-수성 산화된 유출액 (18)으로 분리된다.
- [0053] 상기 비-수성 산화된 유출액 (18) 및 전자 공여제 (20)는 상기 산화된 황 화합물을 제거하기 위하여 상기 슬폰 분해 용기 (19)에서 접촉을 일으킨다.
- [0054] 사용된 상기 전자 공여제 (20)의 양은 상기 공급원료에서 슬폰 함량에 기초하여 약 1 내지 5 몰 당량, 바람직하게는 약 1 내지 약 3 몰 당량의 범위이다. 상기 전자 공여제 (20)는 상기 슬폰 및 설폭사이드를 환원시키기 위한 산화 전위 (oxidation potential)를 가져야 한다. 다양한 전자 공여제는, 예를 들어, 비스피리디닐리덴 및 비스이미다졸일리덴을 이롭게 하기 위해 사용될 수 있는 반면, 라디칼 양이온 및 이양이온 (dication)에서 산화수율에 따라 테트라아자알켄을 사용하는 것이 바람직하다. 비스벤즈이미다졸일리덴 (bisbenzimidazolylidene)을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상기 전자 공여제는 포화 칼로멜 전극 (saturated calomel electrode)에 대해 기준된 디메틸포름아미드에서 적어도 -1.2V의 반 전위를 가질 수 있다.
- [0055] 슬폰 분해 용기 (19)에서 분해 반응의 완성에 따라, 상기 황의 대부분이 제거되는, 탈황된 유출액 (21)은 슬폰 분해 용기 (19)에 존재하고, 상기 반응 부-산물 염의 세척 및 세정을 효과적으로 하기 위해 물과 혼합되는 제2 분리기 (22)로 전달된다. 상기 제2 분리기 (22)에 있어서, 분리되는 폐기되는 물/염 스트림 (23) 및 회수된 탈황된 오일 (24)의 스트림을 걸과한다.
- 여기서, 상기 분해는 100℃ 내지 300℃, 바람직하게는 100℃ 내지 200℃의 온도, 좀 더 바람직하게는 100℃ 내지 150℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또한 상기 분해는 3kg/cm<sup>2</sup> 내지 30kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 분해는 또한 0.05h<sup>-1</sup> 내지 4.0h<sup>-1</sup>에서 수행될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 또 다른 구현 예인, 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 슬폰 전환 장치 (110)는 산화 반응기 (112), 제 1 분리기 (116), 추출 용기 (125), 슬폰 분해 용기 (119) 및 제2 분리기 (122)를 포함한다. 탄화수소 공급원료 (111)은 상기 탄화수소 공급원료 (111)가 촉매 (114)의 존재하에서 산화제 (113)과 접촉하는, 산화 반응기 (112)에 공급된다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 촉매는 본 공정 또는 또 다른 공정으로부터 재생되거나, 또는 새로운 촉매와 함께, 또는 새로운 촉매 대신에 공급될 수 있다. 상기 탄화수소 공급원료 (111) 및 산화 반응기 (112)의 특징뿐만 아니라, 상기 산화 반응기 (112)의 작동 조건은 도 1의 구현 예에 대하여 이전에 논의되었다.
- [0057] 산화 반응기 (112)에서 반응의 완성에 따라, 산화된 황 및 산화된 질소 화합물을 함유하는, 산화된 유출액 (115)은 산화 반응기 (112)로부터 방출되고, 상기 제1 분리기 (116)으로 전달된다.
- [0058] 상기 제1 분리기 (116)에 있어서, 상기 산화된 유출액 (115)은 수성 상 (117) 및 비-수성 산화된 유출액 (118)로 분리된다.
- [0059] 상기 비-수성 유출액 (118)은 이것이 추출 용매 (126)의 스트림과 접촉되는 추출 용기 (125)로 공급된다.
- [0060] 상기 추출 용매 (126)는 극성 용매일 수 있고, 특정 구현 예에 있어서, 약 19를 초과하는 힐데브란트 (Hildebrandt) 용해도 값을 가질 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 산화된 황 및 질소 함유 종을 추출하는데 사용하기 위한 특별한 극성 용매를 선택하는 경우, 선택은 용매 밀도, 비등점, 어는점, 점도, 및 표면 장력에, 부분적으로, 기초를 둘 수 있다. 상기 추출 단계에서 사용하는데 적절한 대표적인 극성 용매는 아세톤 (19.7의 힐데브란트 값), 이황화탄소 (20.5), 피리딘 (21.7), 디메틸 설폭사이드 (DMSO) (26.4), n-프로판올 (24.9), 에탄올 (26.2), n-부틸 알코올 (28.7), 프로필렌 글리콜 (30.7), 에틸렌 글리콜 (34.9), 디메틸포름아미드

(DMF) (24.7), 아세토니트릴 (30), 메탄올 (29.7), 및 이와 유사한 것을 포함할 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 아세토니트릴 및 메탄올은 바람직한데, 이들의 낮은 비용, 휘발성, 및 극성에 기인한다. 특정 구현 예에 있어서, 황, 질소, 또는 인을 포함하는 용매는 바람직하게는 탄화수소 공급원료로부터 용매의 적절한 스트리핑 (stripping)을 보장하기 위한 상대적으로 높은 휘발성을 갖는다.

- [0061] 바람직한 구현 예에 있어서, 상기 추출 용매는 비-산성이다. 산의 사용은 산의 부식 성질 때문에 통상적으로 회피되며, 모든 장비의 요구조건은 부식 환경에 대해 특별하게 설계되어야 한다. 부가적으로, 아세트산과 같은, 산은 에멀전의 형성 때문에 분리하는데 어려움이 있을 수 있다.
- [0062] 추출 용기 (125)는 약 20°C 및 60°C 사이, 바람직하게는 약 25°C 및 45°C 사이, 더욱 바람직하게는 약 25°C 및 35°C 사이의 온도에서 작동될 수 있다. 추출 용기 (125)는 약 1 및 10 바 사이, 바람직하게는 약 1 및 5 바 사이, 더욱 바람직하게는 약 1 및 2 바 사이의 압력에서 작동될 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 추출 용기 (125)는 약 2 및 6 바 사이의 압력에서 작동된다.
- [0063] 상기 추출 용매 (126) 대 비-수성 산화된 유출액 (118)의 비는 약 1:3 및 3:1 사이, 바람직하게는 약 1:2 및 2:1 사이, 더욱 바람직하게는 약 1:1일 수 있다. 상기 추출 용매 (126) 및 비-수성 산화된 유출액 (118) 사이에 접촉 시간은 약 1 초 및 60분 사이, 바람직하게는 약 1 초 및 약 10분 사이일 수 있다. 특정 바람직한 구현 예에 있어서, 상기 접촉 시간은 약 15분 미만이다. 특정 구현 예에 있어서, 추출 용기 (125)는 상기 추출 용매 (126) 및 상기 비-수성 산화된 유출액 (118) 사이의 접촉 시간을 증가시키거나, 또는 상기 두 용매의 혼합 정도를 증가시키기 위한 다양한 수단을 포함할 수 있다. 혼합을 위한 수단은, 기계적 교반기, 교반기 (agitator), 트레이, 또는 이와 유사한 수단을 포함할 수 있다.
- [0064] 탈황된 오일 (127) 및 슬폰 및 설폭사이드의 스트림 (128)은 추출 용기 (125)로부터 생산된다. 상기 탈황된 오일 (127)이 회수되는 동안, 상기 슬폰 및 설폭사이드 스트림 (128)은, 도 1의 방법에 대하여 본 발명에 개시된 바와 같은 본 발명의 공정에 따른, 이것이 전자 공여제 (129)와 접촉하는 슬폰 분해 용기 (119)로 전달된다.
- [0065] 용기 (119)에서 슬폰 분해의 완성에 따라, 탈황된 유출액 (130)은 용기로부터 배출되고 물과 혼합되며, 반응 부-산물을 제거하기 위하여 염의 스트림과 함께 상기 제2 분리기 (122)로 보내지고, 물/염 스트림 (131) 및 회수된 탈황된 오일의 스트림 (132)을 걸러낸다.
- [0066] 도 3에서 나타난 바와 같은, 본 발명의 방법의 또 다른 구현 예에 있어서, 슬폰 전환 장치 (210)는 산화 반응기 (212), 제1 분리기 (216), 추출 용기 (225), 흡착 존 (233), 슬폰 분해 용기 (219) 및 제2 분리기 (222)를 포함한다. 탄화수소 공급 원료 (211)은 상기 공급 원료 (211)가 촉매 (214)의 존재하에서 산화제 (213)과 접촉되는 산화 반응기 (212)로 공급된다.
- [0067] 산화 반응기 (212)에서 반응의 완성 후, 산화된 황 및 산화된 질소 화합물을 함유하는 산화된 유출액 (215)은 산화 반응기 (212)로 방출되고 상기 제1 분리기 (216)로 전달된다. 상기 제1 분리기 (216)에 있어서, 상기 산화된 유출액 (215)는 방출되는 수성 상 (217), 및 상기 추출용기 (224)에 전달되는 비-수성 산화된 유출액 (218)으로 분리된다.
- [0068] 도 2에 대하여 이전에 개시된 방법에 따라, 추출 용기 (224)에서 추출의 완성 후, 추출된 유출액 (235)는 상기 흡착 존 (233)으로 전달된다. 적절한 흡착 물질과 접촉하는 적절한 체류 시간 후, 탈황된 오일 (236)은 생산되고 회수되며, 슬폰 및 설폭사이드의 스트림 (237)은 제거된다.
- [0069] 대표적인 흡착제는 활성 탄소, 실리카 겔, 알루미늄, 천연 점토, 및 다른 무기 흡착제를 포함할 수 있다. 실리카 겔, 활성 탄소 및 알루미늄에 적용된 극성 중합체를 또한 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 흡착 존 (233)은 약 20°C 및 60°C 사이, 바람직하게는 약 25°C 및 40°C 사이, 더욱 바람직하게는 약 25°C 및 35°C 사이의 온도에서 작동되는 걸림일 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 흡착 존은 약 10°C 및 40°C 사이, 선택적으로 약 35°C 및 75°C 사이의 온도에서 작동될 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 흡착 존은 약 20°C 초과, 또는 선택적으로 약 60°C 미만의 온도에서 작동될 수 있다. 상기 흡착 존은 약 15 바, 바람직하게는 약 10 바, 더욱 바람직하게는 약 1 및 2 바 사이의 압력에서 작동될 수 있다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 흡착 존은 약 2 및 5 바 사이의 압력에서 작동될 수 있다. 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 흡착 존은 약 25°C 및 35°C 사이의 온도, 및 약 1 및 2 바 사이의 압력에서 작동될 수 있다. 상기 스트리핑된 오일 스트림 대 상기 흡착제의 중량비는 약 1:1 및 약 20:1 사이, 선택적으로 약 5:1 및 약 15:1 사이이다. 선택적 구현 예에 있어서, 상기 비는 약 10:1의 대표적인 비를 갖는, 약 7:1 사이 및 약 13:1 사이이다.

- [0071] 상기 추출 용기 (225)로부터 방출된 술폰 및 설폭사이드의 스트림은 술폰 분해 용기 (219)로 전달되는데, 이것은, 도 1 및 2의 방법에 대하여 이미 기재된 바와 같은, 상기 동일한 방식 및 동일한 조건하에서 전자 공여제 (239)와 접촉을 일으킨다.
- [0072] 용기 (219)에서 술폰 분해 반응의 완성에 따라, 상기 황의 대부분이 제거되는 탈황된 유출액 (240)은, 상기 술폰 분해 용기 (219)로부터 배출되고, 상기 제2 분리기 (222)로 전달되는데, 여기서 이것은 반응 부-산물 염의 효과적인 세정을 위하여 물과 혼합된다. 제2 분리기 (222)에 있어서, 분리는, 폐기된 물/염 스트림 (241) 및 회수된 탈황된 오일의 스트림 (242)를 결과한다.
- [0073] 실시 예 1
- [0074] 500 ppmw의 원소 황, 0.28wt%의 유기 황 및 0.85 KG/L의 밀도를 함유하는 수소화처리 직류 (hydrotreated straight run) 디젤 오일은 도 2의 공정에 따라 산화적으로 탈황된다. 상기 반응 조건은 하기와 같다:
- [0075] 촉매: 몰리브덴 계 Mo (VI)
- [0076] 반응 시간: 30 분
- [0077] 온도: 80°C
- [0078] 압력: 1 kg/cm<sup>2</sup>
- [0079] 추출 동안 93kg의 비스이미다졸일리텐은 전자 공여제로서 사용된다. 상기 추출은 110°C, 1 kg/cm<sup>2</sup>의 압력 및 0.1 h<sup>-1</sup>의 LHSV에서 수행된다.
- [0080] 상기 산화 및 추출 단계에 대한 물질 균형은 표 1 및 2에서 각각 나타낸다. 상기 탈황된 디젤 오일은 40 ppmw의 황을 함유한다.

**표 1**

ODS

스트림 이름		디젤	산화제	촉매	촉매	산화된 디젤
스트림 타입		공급	산화제	촉매	폐기	생산물
스트림 #	유닛	111	113	114	117	118
상		Oil	수성	수성	수성	오일
디젤	Kg	1000			3	995
아세트산	Kg			136	34	86
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Kg		2			
H <sub>2</sub> O	Kg	0	4		3	0
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Kg			1	1	
총	Kg	1000	6	141	41	1082

**표 2**

추출

스트림 이름		산화된 디젤	CH <sub>3</sub> OH	탈황된 오일	술폰
스트림 타입		공급	용매	생산물	생산물
스트림 #	유닛	118	126	127	128
상		오일	용매	오일	오일
디젤	Kg	995		879	
디젤 리젝트	Kg				93
아세트산	Kg	86			
메탄올	Kg		1082	7	
총	Kg	1082	1082	886	93

**표 3**

술폰 분해

스트립 이름		술폰	회수된 탄화수소	탈황된 오일
스트립 타입		공급	생산물	생산물
스트립 #	유닛	52	34	35
상			오일	오일
술폰	Kg	93		
회수된 탄화수소	Kg		87	973
총	Kg	93	87	973

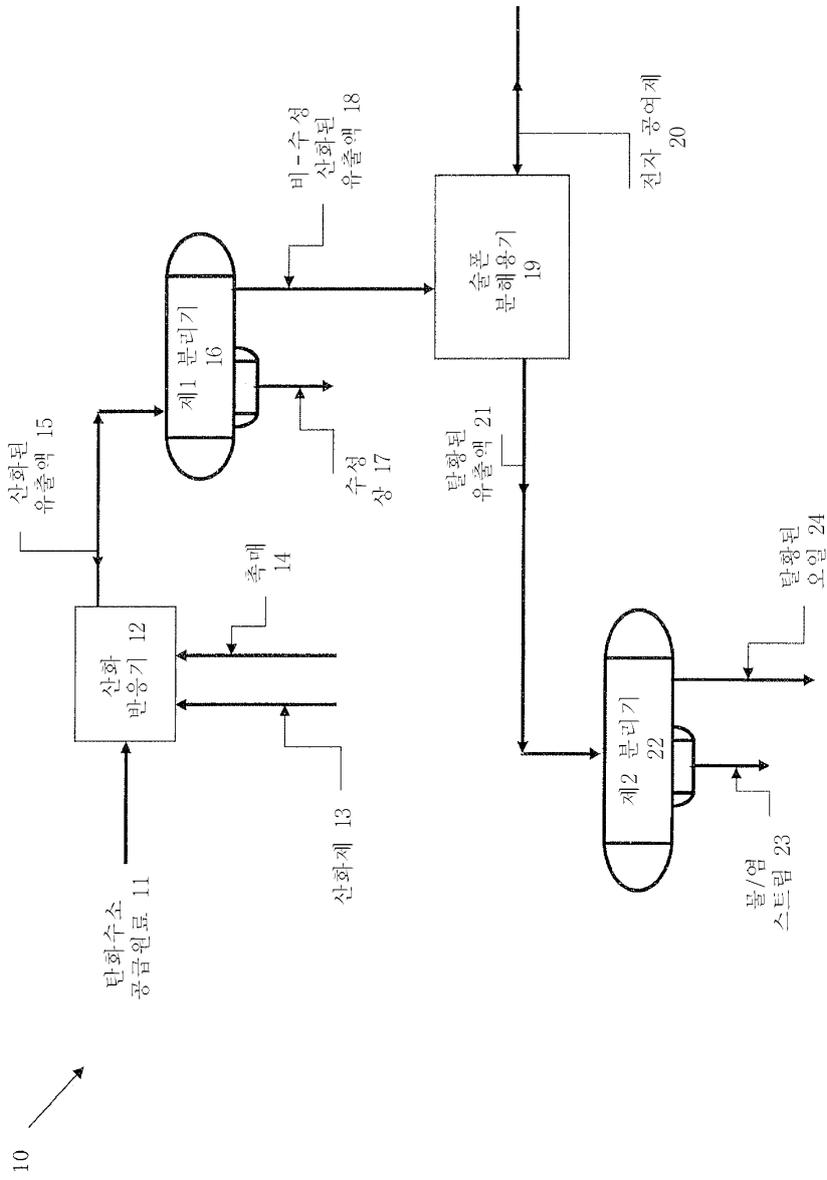
[0084] 특정 대표적인 구현 예 및 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 목적을 위해 나타내지만, 본 발명에서 개시된 방법에서 다양한 변화가 첨부된 청구항에 정의된, 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 만들어질 수 있음은 기술분야의 당업자에게 명백할 것이다.

**부호의 설명**

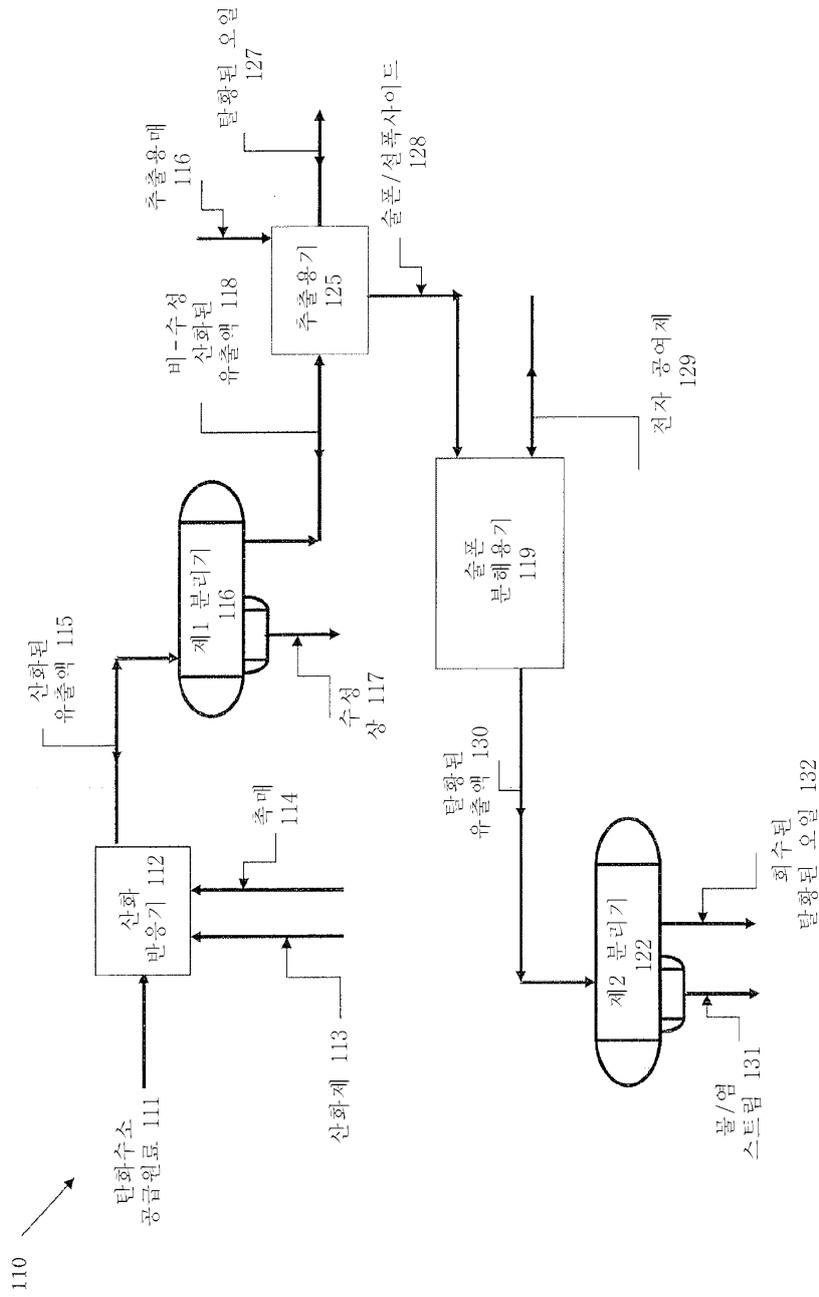
[0085] 10, 110, 210: 술폰 전환 장치

도면

도면1



도면2



도면3

