



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0031014  
(43) 공개일자 2019년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 21/00 (2006.01) C10G 21/14 (2006.01)  
C10G 21/16 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C10G 21/003 (2013.01)  
C10G 21/14 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0118811  
(22) 출원일자 2017년09월15일  
심사청구일자 2017년09월15일

(71) 출원인  
고려대학교 산학협력단  
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)  
한국에너지기술연구원  
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)  
(72) 발명자  
이기봉  
서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호  
(돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)  
임수익  
인천광역시 연수구 해돋이로6번길 7, 113동 1203호  
(송도동, 아이파크송도아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
이처영, 장제환

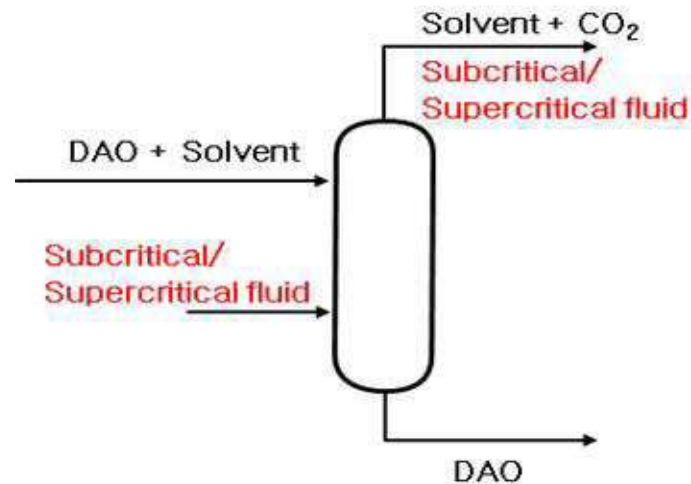
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 아임계 또는 초임계 유체를 이용한 용매 탈아스팔트화 공정에서 용매 회수방법

### (57) 요약

본 발명은 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정을 통해서 분리된 탈아스팔트유와 용매의 혼합물에 아임계 또는 초임계 유체를 첨가하여 용매를 선택적으로 추출하는 용매 회수방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 아임계 또는 초임계 유체를 이용하여 높은 용매 회수율을 얻을 수 있고, 용매 회수 공정 시 추가적인 열공급이 없어 공정의 효율성이 증진되며, 아스팔텐 가스화 시 부산물로 발생하는 이산화탄소를 활용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C10G 21/16** (2013.01)

**C10G 2300/4006** (2013.01)

**C10G 2300/4012** (2013.01)

(72) 발명자

**신상철**

경기도 구리시 안골로85번길 18 (수택동)

**노남선**

대전광역시 유성구 덕명로 63, 103동 803호 (덕명동, 하우스스토리네오미아아파트)

**고강석**

대전광역시 서구 둔산로 201, 302동 1001호 (둔산동, 국화아파트)

**김광호**

대전광역시 서구 관저북로 52, 107동 506호 (관저동, 대자연마을아파트)

**권은희**

대전광역시 서구 도솔로 187 (도마동)

**김민용**

대전광역시 유성구 대학로76번안길 36, 509호 (궁동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2012-0022

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 협동연구사업

연구과제명 저가 중질유분으로부터 합성원유/화학 원료 생산을 위한 고품위화 패키지 공정 기술 개발  
(총괄과제: 한국화학연구원), 저가 중질유분의 고효율 SDA 핵심기술 개발(세부과제: 한국에너지기술연구원)

기 여 율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.07.01 ~ 2017.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 CAP-12-08-KRICT

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 고려대학교 산학협력단

연구사업명 연구용역

연구과제명 고효율 SDA 공정을 위한 용매 회수 기술 개발 및 공정 최적화

기 여 율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.06.30

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다음 단계를 포함하는 용매 탈아스팔트화 공정에서의 용매 회수방법:

- (a) 용매 탈아스팔트화(Solvent deasphalting, SDA) 공정을 통해서 분리된 탈아스팔트유와 용매의 혼합물에 아임계 또는 초임계 유체를 첨가하여 용매를 선택적으로 추출하는 단계; 및
- (b) 상기 추출된 용매를 회수하는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체는 이산화탄소, 메탄, 에탄 및 에틸렌으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체는 이산화탄소이고, 상기 (a)단계는 40~100℃의 온도와 110~150bar의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체는 메탄이고, 상기 (a)단계는 40~100℃의 온도와 100~120bar의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체는 에탄이고, 상기 (a)단계는 40~100℃의 온도와 70~100bar의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체는 에틸렌이고, 상기 (a)단계는 40~100℃의 온도와 80~120bar의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 용매는 알케인인 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 알케인은 프로판(propane), 부탄(butane), 펜탄(pentane), 헥산(hexane) 및 헵탄(heptane)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

## 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 용매의 첨가량은 탈아스팔트유 대비 1~10배(질량비)인 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

## 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체의 첨가량은 탈아스팔트유와 용매 혼합물 대비 1~3배(질량비)인 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

## 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 (b)단계는 1~60bar의 압력으로 낮춰주는 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

## 청구항 12

제2항에 있어서, 상기 이산화탄소는 아스팔텐 가스화 공정에서 생성되는 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 용매 회수방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 아임계 또는 초임계 유체를 이용한 용매 탈아스팔트화 공정에서 용매 회수방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정을 통해서 분리된 탈아스팔트유와 용매 혼합물에 아임계 또는 초임계 유체를 첨가하여 용매를 선택적으로 추출, 회수하는 용매 회수방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 세계적으로 인구 증가 및 산업 발달로 인해 원유(crude oil)의 수요가 지속적으로 증가하고 있는 반면, 매장량에는 한계가 있어 수요를 충족하기 위해서 역청, 감압 잔사유 등의 중질유(heavy oil)가 주목 받고 있다. 중질유는 질소, 황, 중금속(Ni, V) 등의 불순물이 오일 내 아스팔텐(asphaltene) 성분에 다량 함유되어 있어 유동 촉매 크래킹(fluid catalytic cracking, FCC)이나 슬러리상 수첨분해(slurry hydrocracking, SHC) 공정 시 촉매의 피독을 일으킨다. 따라서 아스팔텐 및 불순물을 선택적으로 제거하는 전처리 공정이 필요하다.

[0003] 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정은 용매 추출(solvent extraction) 공정으로, 중질유에 알케인 용매를 첨가하면 아스팔텐은 용매에 녹지 않아 추출탑 하단에 침전되며 아스팔텐이 제거된 아스팔트유(deasphalted oil, DAO)는 알케인 용매에 녹아 추출된다.

[0004] 한국공개특허 제10-2013-0162525호는 SDA 공정과 관련하여 오일 FPSO(floating, production, storage and offloading) 내에서 SDA 공정을 수행하는 방법을 기재하고 있고, 한국공개특허 제10-2014-0054946호는 용해도 파라미터(solubility parameter)를 이용하여 용매 중에 레진은 녹으나 아스팔텐은 침전시킬 수 있는 것을 선정 후 이를 활용하여 중질유에서 탈아스팔텐유를 추출하는 방법을 기재하고 있다.

[0005] 이와 같은, 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정은 오일 대비 용매를 5~10배 정도 투입하기 때문에 공정의 운전 비용을 절감하기 위해서는 추출 단계 이후 고가의 용매를 재사용하는 것이 필수적이다. 미국 등록특허 제7749378호에서는 기존의 용매 회수 방법으로 용매를 초임계 상태로 전환하여 용매와 오일을 분리하는 방법인 잔사유 추출(residual oil supercritical extraction, ROSE)을 기재하고 있으나, 이 방법은 용매를 초임계 상태로 전환하기 위해서 추출 단계 이후 추가적으로 열을 공급하여 온도를 높여야 한다는 문제점이 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 추가적인 열 공급 없이 용매를 회수하는 방법을 개발하고자 예의 노력한 결과, 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정을 통해서 분리된 탈아스팔트유와 용매 혼합물에 아임계 또는 초임계

유체를 첨가하면 열 공급 없이 기존의 용매 회수 단계와 유사한 용매 회수율을 얻을 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 아임계 또는 초임계 유체를 이용하여 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정을 통해 분리된 탈아스팔트유와 용매 혼합물에서 용매를 추출하고, 추가적인 열 공급 없이 용매를 회수하는 방법을 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여,  
[0009] 본 발명은 (a) 용매 탈아스팔트화(Solvent deasphalting, SDA) 공정을 통해서 분리된 탈아스팔트유와 용매 혼합물에 아임계 또는 초임계 유체를 첨가하여 용매를 선택적으로 추출하는 단계; 및 (b) 상기 추출된 용매를 회수하는 단계가 포함된 용매 탈아스팔트화 공정에서의 용매 회수방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면, 아임계 또는 초임계 유체를 이용하여 높은 용매 회수율을 얻을 수 있고, 용매 회수 공정 시 추가적인 열 공급이 없이 공정의 효율성이 증진되며, 아스팔텐 가스화 시 부산물로 발생하는 이산화탄소를 활용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 아임계 또는 초임계 유체를 이용한 용매 회수 단계 공정 계통도이다.  
도 2는 첨가하는 이산화탄소 양과 용매 종류에 따른 용매 회수율 그래프이다.  
도 3은 이산화탄소의 온도와 압력 변화에 따른 용매(pentane) 회수율 그래프이다.  
도 4는 아임계 또는 초임계 유체(메탄, 에탄 및 에틸렌)의 압력 변화에 따른 용매(pentane) 회수율 그래프이다.  
도 5는 용매와 탈아스팔트유(DAO)의 비율에 따른 용매(pentane) 회수율 그래프이다.  
도 6는 용매 회수 실험 장치를 나타낸 것이다.  
도 7은 반응기 압력에 따른 용매 회수율 그래프이다.  
도 8은 아스팔텐 가스화 공정과 연계하여 수행되는 이산화탄소를 이용한 용매 회수 단계를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0013] 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정은 용매 추출(solvent extraction) 공정으로 중질유에 알케인 용매를 첨가하면 아스팔텐은 용매에 녹지 않아 추출탑 하단에 침전되고, 아스팔텐이 제거된 탈아스팔트유(deasphalted oil, DAO)는 알케인 용매에 녹아 추출되는 것을 이용한 공정이다. 이때 사용되는 알케인 용매는 고가의 용매이며, 사용되는 양이 탈아스팔트유보다 많으므로, 알케인 용매와 탈아스팔트유를 분리하여 알케인 용매의 재사용은 필수적이다.

[0014] 본 발명에서는, 아임계 또는 초임계 유체를 이용하여 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정을 통해 분리된 탈아스팔트유와 용매 혼합물에서 용매를 추출하고, 추가적인 열 공급 없이 용매를 회수하는 방법을 확인하고자 하였다.

[0015] 본 발명은 일 관점에서,

[0016] (a) 용매 탈아스팔트화(Solvent deasphalting, SDA) 공정을 통해서 분리된 탈아스팔트유와 용매 혼합물에 아임

계 또는 초임계 유체를 첨가하여 용매를 선택적으로 추출하는 단계; 및

- [0017] (b) 상기 추출된 용매를 회수하는 단계를 포함하는 용매 탈아스팔트화 공정에서의 용매 회수방법에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 용매 탈아스팔트화(Solvent deasphalting, SDA) 공정이란 증질유에서 탈아스팔트유와 아스팔텐을 분리하는 공정으로, 용매를 사용하는 용매 추출공정인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 사용되는 용매는 알케인 용매로, 알케인 용매는 탈아스팔트유를 용해시키고, 아스팔텐을 용해시키지 않아 탈아스팔트유와 아스팔텐이 분리될 수 있다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 용매 탈아스팔트화 공정을 통해서 분리된 탈아스팔트유는 알케인 용매에 녹아 있는 것을 특징으로 할 수 있다. 알케인 용매는 탈아스팔트유를 녹일 수 있어 용매 탈아스팔트화 공정에 사용이 되고, 아임계 또는 초임계 유체에 용해되어 탈아스팔트유와 용매의 분리가 가능하다는 특징이 있다. 본 발명의 상기 알케인 용매는 짧은 포화탄화수소 사슬로 구성된 용매로 프로판(propane), 부탄(butane), 펜탄(pentane), 헥산(hexane) 및 헵탄(heptane)으로 구성되는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 용매인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 용매 탈아스팔트화 공정을 통해서 분리된 탈아스팔트유와 용매 혼합물은 용매가 탈아스팔트유 질량 대비 1~10배로 혼합되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 용매 탈아스팔트화 공정에서 용매의 첨가량이 탈아스팔트유 질량 대비 1배보다 적을 경우, 용매 탈아스팔트화 공정이 원활하게 일어나지 않고, 탈아스팔트유와 용매의 분리가 어려워진다는 문제점이 있다. 또한, 상기 용매 탈아스팔트화 공정에서 용매의 첨가량이 탈아스팔트유 질량 대비 10배보다 많을 경우, 값비싼 용매의 사용량이 많아져 공정비가 증가하고, 용매가 낭비된다는 문제점이 있다. 용매의 첨가량이 탈아스팔트유 질량 대비 1~10배일 경우, 추출공정에서 탈아스팔트유와 용매의 분리가 효율적으로 일어나므로, 용매의 첨가량은 탈아스팔트유 질량 대비 1~10배인 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체는 이산화탄소, 메탄, 에탄 및 에틸렌으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 초임계 유체란 각 물질의 임계점 이상의 고온과 고압을 넘어선 상태에 도달하여 액체와 기체를 구분할 수 없는 시점의 유체이고, 아임계 유체란 각 물질의 임계점보다 약간 낮은 온도 및 압력의 상태에 도달한 유체로, 분자의 밀도는 액체에 가깝지만 점성도는 낮아 기체에 가까운 성질을 가지는 상태에 있는 물질을 이야기한다. 또한, 아임계 또는 초임계 유체는 기체의 확산성과 액체의 용해성을 가지고 있고, 선택적으로 물질을 용해하는 특징을 가지고 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체를 탈아스팔트유와 용매의 혼합물에 첨가하면 아임계 또는 초임계 유체가 용매는 용해시키고, 탈아스팔트유는 용해시키지 않으므로 탈아스팔트유와 용매가 분리될 수 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 아임계 또는 초임계 유체는 탈아스팔트유와 용매의 혼합물의 질량 대비 1~3배로 첨가해주는 것을 특징으로 할 수 있다. 아임계 또는 초임계 유체가 탈아스팔트유와 용매의 혼합물의 질량 대비 1배보다 적게 첨가되면 용매를 모두 녹이지 못해 탈아스팔트유와 용매의 분리가 완전히 되지 않고, 아임계 또는 초임계 유체가 탈아스팔트유와 용매의 혼합물의 질량 대비 3배보다 많이 첨가되면 더 뛰어난 효과 없이 사용되는 아임계 또는 초임계 유체의 양이 많아 비용이 증가하는 문제점이 있다. 따라서 상기 아임계 또는 초임계 유체는 탈아스팔트유와 용매의 혼합물의 질량 대비 1~3배로 첨가해주는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 이산화탄소는 용매 탈아스팔트화(Solvent deasphalting, SDA) 공정 시 분리된 아스팔텐을 이용하는 아스팔텐 가스화 공정에서 생성되는 이산화탄소가 사용 가능 한 것을 특징으로 할 수 있다. 도 8에 나타낸 바와 같이 용매 탈아스팔트화(Solvent deasphalting, SDA) 공정의 추출 단계에서 침전된 아스팔텐은 가스화 공정을 통해 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소를 포함하는 합성가스(syngas)로 전환되고, 이후 이산화탄소 분리 장치에 의해 합성가스에서 이산화탄소가 분리되어 수소와 일산화탄소는 연료로 사용되며, 분리된 이산화탄소는 본 발명에서 제시한 용매 회수 방법에 활용가능하다. 이산화탄소를 이용한 용매 회수 방법은 아스팔텐 가스화 공정과 연계하여 수행할 수 있다.
- [0025] 아임계 또는 초임계 유체로 이산화탄소를 사용할 경우, 상기 (a)단계는 40~100℃의 온도와 110~150bar의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 (a)단계의 온도가 40℃보다 낮을 경우 탈아스팔트유의 유동성 확보가 어려우며, 온도가 100℃보다 높을 경우 추가적인 효과 없이 온도를 높여야 하므로 비용이 많이 소모된다는 문제점이 있다. 또한, 상기 (a)단계의 압력이 110bar보다 낮을 경우 아임계 또는 초임계 이산화탄소의 용해력이 낮아지는 문제점이 있고, 150bar보다 높을 경우 추가적인 효과 없이 압력을 높게 유지해야하므로 비용이 많이 소모된다는 문제점이 있다. 따라서 상기 (a)단계는 40℃~100℃의 온도와 110~150bar의 압력에서 진행되는 것이 바람직하다.

[0026] 아임계 또는 초임계 유체로 이산화탄소 이외에 메탄, 에탄 또는 에틸렌을 사용할 경우, 상기 (a)단계는 표 1과 같은 온도와 압력으로 진행 되는 것을 특징으로 할 수 있다.

표 1

[0027]

| 아임계 또는 초임계 유체 | 운전 온도 범위(℃) | 운전 압력 범위(bar) |
|---------------|-------------|---------------|
| 메탄            | 40~100      | 100~120       |
| 에탄            | 40~100      | 70~100        |
| 에틸렌           | 40~100      | 80~120        |

[0028] 상기 (a)단계의 온도가 표 1의 운전 온도 범위보다 낮을 경우 탈아스팔트유의 유동성 확보가 어려우며, 온도가 표 1의 운전 온도 범위보다 높을 경우 추가적인 효과 없이 온도를 높여야 하므로 비용이 많이 소모된다는 문제점이 있다. 또한, 상기 (a)단계의 압력이 표 1의 운전 압력 범위보다 낮을 경우 아임계 또는 초임계 유체인 메탄, 에탄 또는 에틸렌의 용해력이 낮아지는 문제점이 있고, 표 1의 운전 압력 범위보다 높을 경우 추가적인 효과 없이 압력을 높게 유지해야하므로 비용이 많이 소모된다는 문제점이 있다. 따라서 아임계 또는 초임계 유체로 메탄, 에탄 또는 에틸렌을 사용할 경우, 상기 (a)단계는 표 1과 같은 온도와 압력으로 진행 되는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 (b)단계는 압력을 1~60bar로 낮춰주어 용매와 아임계 또는 초임계 유체를 분리하여 용매를 회수하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 용매를 용해시킨 아임계 또는 초임계 유체의 압력을 1~60bar로 낮춰주면 아임계 또는 초임계 유체의 상태가 원래의 상태인 기체로 전환되어 용매와 분리가 된다.

[0030] 본 발명에서 사용하는 아임계 또는 초임계 유체 이산화탄소, 메탄, 에탄 및 에틸렌은 기체 상태의 물질이다. 상기 이산화탄소, 메탄, 에탄 및 에틸렌은 압력을 낮춰주면 기체로 전환되므로 용매와 아임계 또는 초임계 유체의 분리가 쉽고 완전하게 일어난다는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 (b)단계는 열을 추가적으로 가해주지 않는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 (b)단계는 (a)단계에서 가해주는 열 이외에 추가적으로 열을 공급하여 주지 않고, 압력을 낮춰줌으로써 아임계 또는 초임계 유체와 용매를 분리하여 용매를 회수할 수 있다. 초임계 유체는 임계온도와 임계압력에서의 상태이고, 아임계 유체는 임계온도와 임계압력 근처에서의 상태이므로, 온도와 압력을 낮춰줌으로써 쉽게 용매와 분리가 가능하다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 용매 탈아스팔트화(solvent deasphalting, SDA) 공정에서 사용된 용매를 회수하기 위한 아임계 또는 초임계 유체를 이용하여 탈아스팔트유와 용매의 혼합물에서 용매를 선택적으로 추출하고 회수하는 방법은 아임계 또는 초임계 유체를 사용함으로써 회수 단계에서 추가적인 열 공급이 없어 공정 비용이 절감되고, 공정이 단순해진다는 특징을 가지고 있다. 또한, 아임계 또는 초임계 유체를 사용함으로써 용매와 탈아스팔트유를 쉽고 완전하게 분리가 가능하다는 특징을 가지고 있다.

[0033] [실시예]

[0034] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0035]

[0036] [실시예 1]

[0037] 도1과 같은 아임계 또는 초임계 유체를 이용한 용매 회수 공정으로 공정 모사를 통해 용매 회수 단계에 아임계 또는 초임계 유체인 이산화탄소를 첨가하여 탈아스팔트유와 용매가 분리되는지 확인하였다. 탈아스팔트유의 분석을 통해 끓는점 분포를 파악하여 탈아스팔트유를 모사하는 18개 가상의 화합물을 표 2에 나타냈다.

표 2

[0038]

공정 모사에 활용한 탈아스팔트유의 가상의 화합물

| 가상의 화합물 | 끓는점(℃) | API gravity | 분자량(mol/g) |
|---------|--------|-------------|------------|
| PC310C  | 310.2  | 37.7        | 257.8      |

|        |       |      |       |
|--------|-------|------|-------|
| PC323C | 322.9 | 36.5 | 270.6 |
| PC338C | 338.3 | 35.0 | 286.6 |
| PC350C | 350.2 | 34.0 | 299.5 |
| PC364C | 364.1 | 32.8 | 314.9 |
| PC378C | 378.0 | 31.6 | 330.9 |
| PC392C | 392.1 | 30.4 | 347.7 |
| PC406C | 406.1 | 29.3 | 364.8 |
| PC420C | 419.9 | 28.2 | 382.2 |
| PC440C | 440.2 | 26.7 | 408.8 |
| PC469C | 468.5 | 24.7 | 447.4 |
| PC496C | 496.1 | 22.8 | 486.9 |
| PC524C | 524.0 | 20.9 | 528.4 |
| PC551C | 551.3 | 19.2 | 570.6 |
| PC579C | 579.3 | 17.6 | 615.3 |
| PC607C | 607.2 | 16.0 | 660.9 |
| PC633C | 633.0 | 14.6 | 703.9 |
| PC661C | 660.6 | 13.1 | 750.6 |

[0039] API gravity 값은 다음과 같은 식에 의해서 결정된다.

[0040] [식 1]

$$\text{API gravity} = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

[0041]

[0042] (SG: specific gravity at 60° F)

[0043] **1-1. 이산화탄소 양과 용매 종류에 따른 용매 회수율**

[0044] 용매 회수 단계 운전조건은 용매/탈아스팔트유=1(W/W)이고, 플래시드럼(flash drum)의 온도 200℃, 압력 20bar이며, 초임계 이산화탄소의 온도 50℃, 압력 100bar이다. 용매와 탈아스팔트유를 1대 1의 질량 비율로 혼합하고, 상기 혼합물에 이산화탄소를 용매와 탈아스팔트유 질량과 1~3배의 질량으로 첨가하여 회수율을 확인하였다. 또한, 용매는 프로판, 부탄, 펜탄 및 헥산을 사용하였으며, 용매의 종류와 이산화탄소 첨가량에 따른 용매 회수율을 확인하였다.

[0045] 그 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 이산화탄소를 많이 첨가할수록 용매 회수율이 증가하는 경향을 나타냈으며, 동일한 양의 이산화탄소가 사용되었을 때 프로판의 경우 용매 회수율이 가장 높은 것으로 확인할 수 있었다.

[0046] **1-2. 이산화탄소의 온도와 압력 변화에 따른 용매 회수율**

[0047] 용매는 펜탄을 사용하였고, 용매/탈아스팔트유=1(W/W), 이산화탄소/(용매+탈아스팔트유)=3(W/W)의 운전조건으로, 첨가해주는 이산화탄소의 온도를 40~100℃, 압력을 70~150bar로 조절하면서 첨가해주었다.

[0048] 그 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 일정한 압력에서 온도가 감소할수록 용매 회수율이 증가하는 것으로 나타났으며, 일정한 온도에서는 압력이 증가할수록 용매 회수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0049] **1-3. 아임계 또는 초임계 유체(메탄, 에탄 및 에틸렌)의 압력 변화에 따른 용매 회수율**

[0050] 용매는 펜탄을 사용하였고, 용매/탈아스팔트유=1(W/W), (아임계 또는 초임계 유체)/(용매+탈아스팔트유)=3(W/W)의 운전조건으로, 첨가해주는 아임계 또는 초임계 유체의 온도를 40~100℃, 압력을 70~120bar로 조절하면서 첨가해주었다.

[0051] 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 아임계 또는 초임계 유체인 메탄, 에탄 및 에틸렌의 압력이 증가할수록 용매 회수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0052] **1-4. 용매와 탈아스팔트유(DAO)의 비율에 따른 용매 회수율**

[0053] 온도 100℃, 압력 150 bar, 이산화탄소/(용매+탈아스팔트유)=3(W/W)의 운전 조건에서 용매와 탈아스팔트유의 혼합 비율 변화에 따른 용매 회수율 변화를 살펴보았다.

[0054] 그 결과, 도 5에 나타난 바와 같이, 탈아스팔트유와 용매의 혼합물에서 용매의 양이 증가할수록 용매 회수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 실제 SDA 공정에서는 탈아스팔트유 질량 대비 용매를 5배 정도 사용하기 때문에 용매/탈아스팔트유=5(W/W)인 조건에서 높은 용매 회수율을 얻었다는 것은 본 발명에서 제시한 새로운 용매 회수 단계가 기존의 SDA 공정에 적용될 수 있다는 것을 의미한다.

[0055] [실시예 2]

[0056] 실시예 1의 공정 모사 결과가 타당한지 검증하기 위해서 이산화탄소를 첨가한 용매회수 실험을 수행하였다. 실험 장치는 도 6과 같이 구성하였다.

[0057] 탈아스팔트유와 펜탄을 1:1 (wt%)로 혼합한 후 반응기 내에 고체 이산화탄소인 드라이아이스를 넣어주었다. 드라이아이스가 반응기 내에서 모두 승화된 후 실험 온도까지 온도를 올리고 교반기를 100rpm의 속도로 2시간 돌려주어 탈아스팔트유, 펜탄 및 이산화탄소의 혼합상태가 평형에 도달하게 하였다. 이후 샘플을 채취하여 실험 온도와 압력에서의 용매 회수율을 계산하였다. 용매 회수율은 용매와 탈아스팔트유가 반응기 내에서 완벽하게 혼합되었다고 가정하여 다음 식2와 같이 계산되었다.

[0058] [식 2]

$$\text{Solvent recovery (wt.\%)} = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \times 100$$

[0059] (M1: 샘플로 채취한 DAO의 양 (g), M2: 샘플로 채취한 용매의 양 (g))

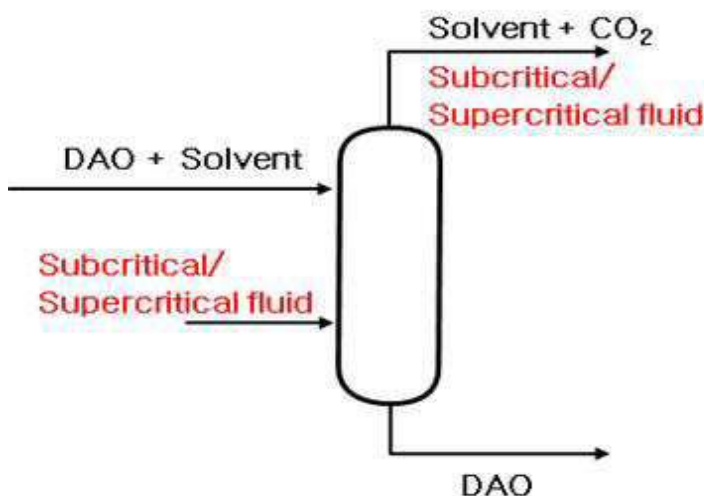
[0061] 그 결과, 도 7에 나타난 바와 같이, 압력이 증가할수록 용매 회수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 압력이 높다는 것은 부피가 일정한 반응기 내에 이산화탄소를 더 넣어준 것을 의미하며, 이는 공정 모사의 도 3와 유사함을 확인할 수 있다.

[0062]

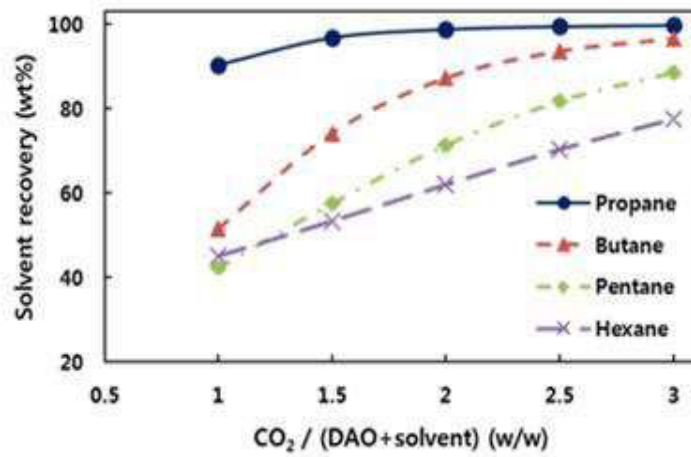
[0063] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 그것들의 등가물에 의하여 정의 된다고 할 것이다.

도면

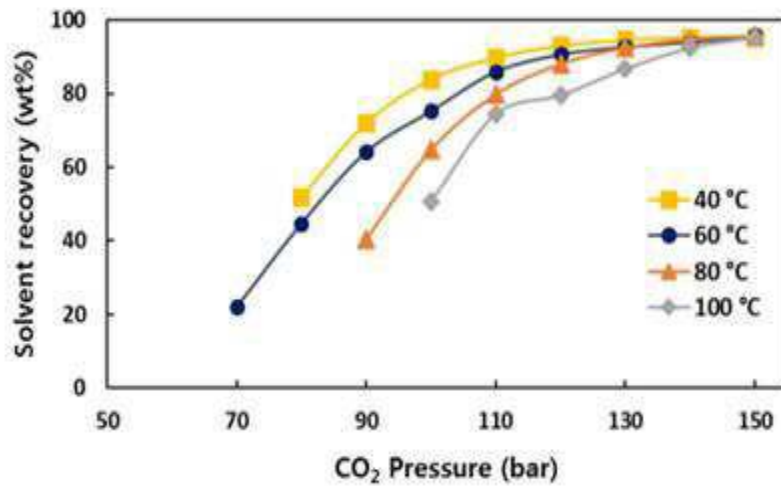
도면1



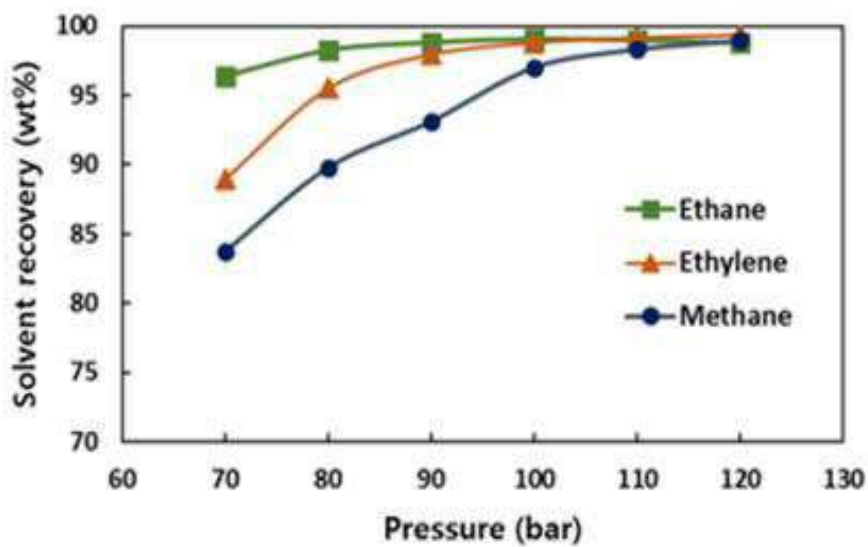
도면2



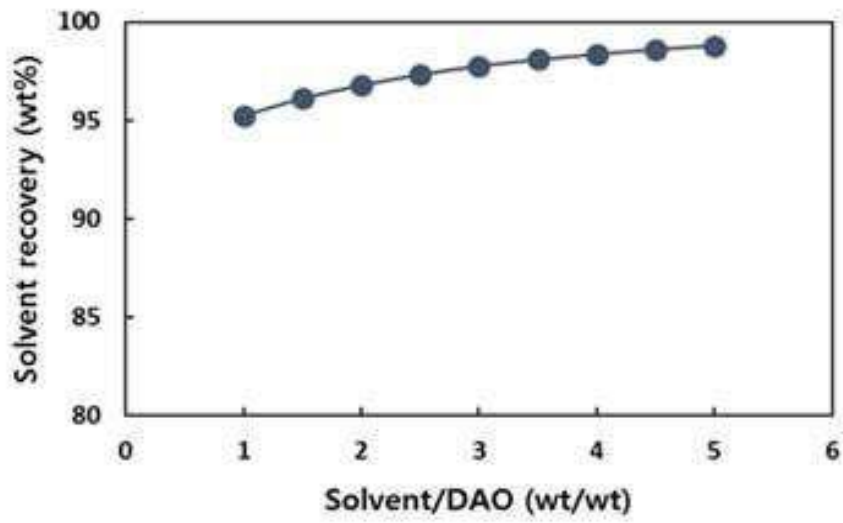
도면3



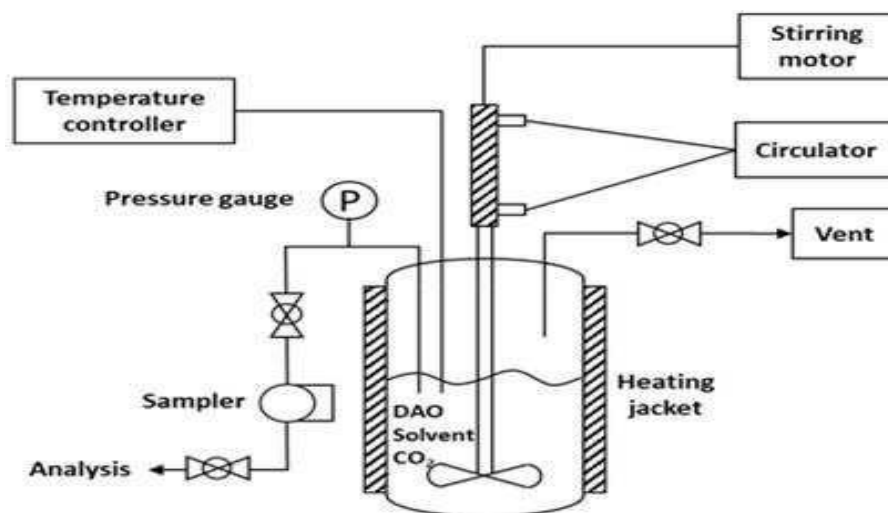
도면4



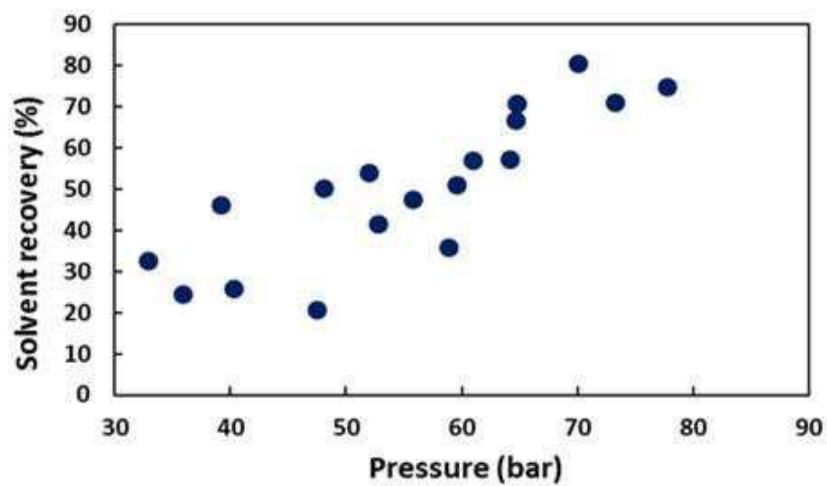
도면5



도면6



도면7



도면8

