(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월17일
(11) 등록번호 10-2090358
(24) 등록일자 2020년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 31/06 (2006.01) *C10G 19/073* (2006.01)
C10G 19/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 31/06 (2013.01)
C10G 19/073 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7032293
(22) 출원일자(국제) 2014년04월15일
심사청구일자 2019년04월12일
(85) 번역문제출일자 2015년11월11일
(65) 공개번호 10-2015-0143652
(43) 공개일자 2015년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/034183
(87) 국제공개번호 WO 2014/172361
국제공개일자 2014년10월23일
(30) 우선권주장
61/812,057 2013년04월15일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120114227 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
필드 업그레이딩 리미티드
캐나다 티2쥐 1비1 앨버타주 캘거리 퍼스트 스트리트 에스이 1100 스위트 201
(72) 발명자
고든, 존
미국 84103 유타주 솔트 레이크 시티 노쓰 테라스 힐즈 드라이브 958
알바르, 자비에
미국 84093 유타주 코튼우드 하이츠 그린힐즈 드라이브 3483
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

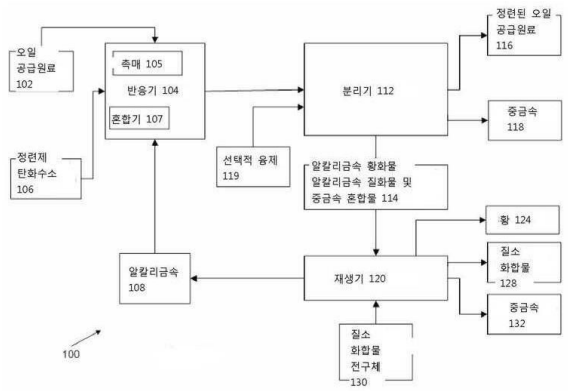
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속염들을 분리하는 방법**

(57) 요 약

알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 황화물들 및 다중황화물들과 같은 알칼리금속 염들의 중량적 분리를 용이하게 하는 방법. 개시된 방법은 탄화수소 공급원료 조성물로부터 헤테로원자들 및/또는 하나 이상의 중금속들을 제거하여 탄화수소 공급원료를 정련하는 방법의 일부분이다. 본 방법은 오일 공급원료를 알칼리금속 및 정련제 탄화수소와 반응시킨다. 알칼리금속은 일부의 헤테로원자들 및/또는 하나 이상의 중금속들과 반응하여 알칼리금속 염들 및 환원된 중금속들을 포함하는 무기 상, 및 정련된 탄화수소 공급원료를 형성한다. 무기상은 약 350℃ 내지 400℃ 사이 범위의 온도에서 약 15분 및 2시간 사이 범위의 기간 동안 혼합한 이후에 정련된 탄화수소 공급원료로부터 중량적으로 분리될 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C10G 19/08 (2013.01)
C10G 2300/202 (2013.01)
(72) 발명자
라르슨, 데니스 르로이
미국 84119 유타주 솔트 레이크 시티 웨스트 4000 사우쓰 4131
킬팩, 제프
미국 84070 유타주 샌디 사우쓰 250 이스트 8933

명 세 서

청구범위

청구항 1

알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 염들의 분리를 용이하게 하는 방법으로서,

반응기 내에서 융해된 알칼리금속, 수소 및 적어도 하나의 중분획을 가지는 정량의 탄화수소 공급원료를 접촉시켜, 알칼리금속 염들 및 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

반응기가 아닌 보유 용기에서 혼합물을 350℃ 내지 400℃ 범위의 온도로 가열하는 단계,

상기 가열 단계 동안 혼합물을 기계적으로 혼합시키는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 15분 초과의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합되는 단계, 및

알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 염들을 중량적으로 분리시키는 단계

에 의해 상기 혼합물로부터 알칼리금속 염들을 분리시키는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

소듐-반응시킨 탄화수소들로부터 소듐 황화물 및/또는 소듐 다중황화물의 분리를 용이하게 하는 방법으로서,

반응기 내에서 융해된 소듐, 수소 기체 또는 액체 중에 용해된 수소, 및 적어도 하나의 중분획을 가지는 정량의 탄화수소 공급원료를 접촉시켜, 소듐 황화물 및/또는 소듐 다중황화물 및 소듐과 반응시킨 탄화수소들을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;

상기 혼합물을 350℃ 내지 400℃ 범위의 온도로 가열하는 단계;

상기 가열 단계 동안 분리형 용기 내에서 혼합물을 기계적으로 혼합시키는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 15분 초과 내지 2시간의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합되는 단계; 및

소듐-반응시킨 탄화수소들로부터 소듐 황화물 및/또는 소듐 다중황화물을 중량적으로 분리시키는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합물은 375℃ ± 10℃의 온도로 가열되는, 방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합물은 30분 초과의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합되는, 방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합물은 적어도 1시간의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합되는, 방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합물은 1 내지 2시간 범위의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합되는, 방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 정량의 탄화수소 공급원료는 역청, 중질유, 또는 중분획을 포함하는 정련공장 스트림을 포함하는, 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 분리된 알칼리금속 염들의 일부를, 가열하기 이전에, 알칼리금속 염들 및 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들의 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 분리된 알칼리금속 염들의 일부를, 알칼리금속과 반응시키기 이전에, 탄화수소 공급원료에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 10

제 2항에 있어서, 상기 분리된 소듐 황화물의 일부를, 가열하기 이전에, 소듐 염들 및 소듐과 반응시킨 탄화수소들의 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 11

제 2항에 있어서, 상기 분리된 소듐 황화물의 일부를, 소듐과 반응시키기 이전에, 탄화수소 공급원료에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 12

탄화수소 공급원료를 정련 (upgrading)하는 방법으로서,

적어도 하나의 중분획을 가지는 정량의 탄화수소 공급원료를 획득하는 단계로서, 상기 탄화수소 공급원료는 적어도 하나의 탄소 원자 및 황 헤테로원자 및/또는 하나 이상의 중금속들을 포함하는 단계;

반응기 내에서 정량의 탄화수소 공급원료를 융해된 알칼리금속 및 수소 기체와 반응시켜 정련된 탄화수소 공급원료를 제공하는 단계로서, 여기서 상기 알칼리금속은 황 헤테로원자 및/또는 하나 이상의 중금속들과 반응하여 알칼리금속 황화물 또는 알칼리금속 다중황화물들을 포함하는 하나 이상의 무기 산물들을 형성하는 단계;

반응기가 아닌 보유 용기에서 무기 산물들 및 정련된 탄화수소 공급원료의 혼합물을 350℃ 내지 400℃ 범위의 온도로 가열하는 단계;

상기 가열 단계 동안 혼합물을 기계적으로 혼합시키는 단계; 및

정련된 탄화수소 공급원료로부터 무기 산물들을 중량적으로 분리시키는 단계; 및

임의로는 상기 분리된 무기 산물들의 일부를, 가열하기 이전에, 무기 산물들 및 정련된 탄화수소들의 혼합물에 첨가하는 단계 또는 상기 분리된 무기 산물들의 일부를, 알칼리금속과 반응시키기 이전에, 탄화수소 공급원료에 첨가하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 정량의 탄화수소 공급원료는 역청, 중질유, 또는 중분획을 포함하는 정련공장 스트림을 포함하는, 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 분리된 무기 산물들의 일부를, 가열하기 이전에, 무기 산물들 및 정련된 탄화수소들의 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 15

제 12항에 있어서, 상기 분리된 무기 산물들의 일부를, 알칼리금속과 반응시키기 이전에, 탄화수소 공급원료에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원들에 관한 교차-참조

[0002] 본 출원은 2013년 4월 15일에 제출된 미국 가출원 제 61/812,057호에 대한 우선권을 주장하고 있다. 본 출원은 2013년 1월 30일에 제출되고, "석유 공급원료들을 탈황시키는 방법"이라는 제목을 가진 미국 특허출원 일련번호 제 13/753,918호의 부분적-연속 출원이고, 본 출원은 2012년 2월 3일에 제출된 미국 가특허출원 일련번호 제 61/594,846호의 유익을 주장한다. 본 출원은 또한 2010년 11월 1일에 제출되고, "알칼리금속들 및 탄화수소들을 사용하는 석유 오일 공급원료들의 정련"이라는 제목을 가진 미국 특허출원 일련번호 제 12/916,984호의 부분적-연속 출원이고, 본 출원은 2009년 11월 2일에 제출되고, "알칼리금속들 및 탄화수소들을 사용하는 석유 오일 공급원료들의 정련"이라는 제목을 가진 미국 가특허출원 일련번호 제 61/257,369호의 유익을 주장한다. 이들 선행 특허출원들 모두는 본 명세서에서 분명하게 참고문헌으로 통합되어 있다.

[0003] 본 발명은 알칼리금속을 사용하여 황-, 질소-, 및 금속-보유 세일유, 역청, 중질유, 또는 정련공장 스트림들로

부터 질소, 황, 및 중금속들을 제거하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 화합물들 및 환원된 중금속들의 분리를 용이하게 하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 미국 특허출원 일련번호 제 13/753,918호 (이는 본 명세서에서 참고문헌으로 통합되었음)는 미국 특허출원 공고번호 제 2013/0140217호로서 발표되었다. 독자는 본 공고된 출원의 발명과 친숙할 것으로 사료된다. 본 공고된 출원은 본 명세서에서 '918 출원'이라고 명명될 것이다.

[0005] 미국 특허출원 일련번호 제 12/916,984호 (이는 본 명세서에서 참고문헌으로 통합되었음)는 미국 특허출원 공고번호 제 2011/0100874호로서 발표되었다. 독자는 본 공고된 출원의 발명과 친숙할 것으로 사료된다. 본 공고된 출원은 본 명세서에서 '984 출원'이라고 명명될 것이다.

[0006] 본 명세서에서 분명하게 참고문헌으로 통합되어 있는 미국 특허 제 8,088,270호는 "알칼리금속 황화물들 및 다중황화물들로부터 알칼리금속들 및 황을 회수하는 방법"에 관한 것이다. 독자는 본 공고된 특허의 발명과 친숙할 것으로 사료된다. 본 공고된 특허는 본 명세서에서 '270 특허'라고 명명될 것이다.

[0007] 에너지 및 해당 에너지가 유래한 탄화수소들에 대한 요구가 계속적으로 생겨나고 있다. 그러나, 이러한 에너지를 제공하는 데 사용되는 탄화수소 원료들은 제거하기에 어려운, 그들의 사용을 방해하는 황 및 금속들을 포함할 수 있다. 황은 공기 오염을 초래할 수 있고, 전동기 차 배출가스로부터 탄화수소들 및 질소 산화물을 제거하도록 설계된 촉매들을 피독시킬 수 있다. 유사하게, 탄화수소 스트림에 포함된 중금속들은 전형적으로 황의 제거에 사용되는 촉매들을 피독시킬 수 있다.

[0008] 미국의 에너지 필요들을 충족시키는 데 점차 증가하는 역할을 담당하는 셰일유의 막대한 매장량들이 미국에 존재한다. 1조 배럴을 초과하는 매장량들이 콜로라도, 유타, 및 와이오밍 주들에 위치하는 그린리버층 (Green River Formation)이라고 알려진 비교적 소규모 지역에 분포하고 있다. 원유의 가격이 올라가면서, 이들 셰일유 자원들은 더욱 매력적이 되고 있다. 그러나, 이러한 셰일유를 둘러싼 기술적 문제점들이 해결되도록 남아 있다. 예를 들면, 이러한 셰일유는 여기에 포함된 비교적 많은 양의 질소를 (높은 수준들의 중금속들 및 황에 추가하여) 가진다. 셰일유는 특징적으로 후속의 수처리 (hydrotreating)를 어렵게 하는 질소, 황, 및 중금속들이 높다. 셰일유의 대부분 시료들에서 질소는 전형적으로 대략 2% 및 황은 대략 1%인 것으로 알려져 있다. 중금속도 역시 존재할 수 있다. 셰일유에 포함된 중금속들은 상업적인 사용을 위해 이러한 셰일유를 정련하도록 시도하는 정련업자들에게 큰 문제점을 부담시킨다. 예를 들면, 황과 질소는 전형적으로 Co-Mo/Al_2O_3 또는 Ni-Mo/Al_2O_3와 같은 촉매들을 사용하는 증가된 온도들 및 압력들에서의 수처리를 통하여 셰일유로부터 제거된다. 그러나, 이러한 촉매들은 중금속들이 촉매들을 차폐하도록 작용하기 때문에 중금속의 존재에 의해 불활성화 (피독)된다.

[0009] 황의 제거가 문제를 일으키는 탄화수소 연료의 출처의 또 다른 예는 캐나다 알버타주에 방대한 양들로 존재하는 역청 및 베네주엘라에서와 같은 중질유들에 있다. 에너지 자원으로서 유용한 역청으로부터 충분한 황을 제거하기 위하여, 과다한 수소가 극단의 조건들 하에서 도입되어야 하고, 이는 비효율적이고 경제적으로 바람직하지 않은 공정을 만든다.

[0010] 지난 수년 동안, 소듐은 높은-황 석유 오일 증류물, 원유, 중질유, 역청, 및 셰일유의 처리를 위해 효과적인 것으로서 인식되어 왔다. 소듐은 오일 및 그의 오염물들과 반응하여 소듐 황화물 화합물들 (황화물, 다중황화물 및 수황화물)의 형성을 통하여 황, 질소, 및 금속 함량을 극적으로 감소시킬 수 있다. 방법들의 예들은 미국 특허 제 3,785,965호; 제 3,787,315호; 제 3,788,978호; 제 4,076,613호; 제 5,695,632호; 제 5,935,421호; 및 제 6,210,564호에서 볼 수 있다.

[0011] 셰일유, 중질유, 역청 또는 기타 오일 공급원료가 알칼리금속과 반응될 때, 이러한 반응은 일반적으로 150 내지 450 ℃ 사이 범위에서 일어난다. 이러한 반응은 대기압 및 2000 psi 사이 범위인 임의의 압력에서 수행된다. 예를 들면, 다음의 초기 반응에 따라 2몰의 알칼리금속 및 1몰의 수소 (H_2)가 황 몰 당 필요할 수 있다.

[0012] $R\text{-}S\text{-}R' + 2M + H_2 \rightarrow R\text{-}H + R'\text{-}H + M_2S$,

[0013] 여기에서 M은 소듐 또는 리튬과 같은 알칼리금속이다.

[0014] 또 다른 예에 의해, 3 몰의 알칼리금속 및 1.5몰의 수소 (H_2)가 다음의 초기 반응에 따라 질소 몰 당 필요할 수

있다.

[0015] $R,R',R''-N + 3M + 1.5H_2 \rightarrow R-H + R'-H + R''-H + M_3N$

[0016] 여기에서 R, R’ , R” 은 유기 분자들 또는 유기 고리들의 부분들을 나타낸다.

[0017] 대안적으로, 오일 공급원료 (중질유, 셰일유, 역청 등과 같음)를 정련하는 방법은 오일 공급원료를 ‘984 출원’에서 개시된 바와 같이 알칼리금속 및 정련제 탄화수소 물질과 조합하여 사용될 수 있다. 이러한 반응은 오일 공급원료 내에 포함된 황, 질소 및/또는 중금속들을 제거하도록 작용한다.

[0018] 또한 오일 공급원료에 포함되는 중금속들도 역시 소듐과 같은 알칼리금속들의 사용을 통하여 제거될 수 있는 점도 주목되어야 한다. 복합체 포르피린들과 같은 유기금속성 분자들에 포함된 중금속들은 알칼리금속에 의해 금속성 상태로 환원된다. 일단 중금속들이 환원되었던 경우라면, 그들은 더 이상 유기 구조와 화학적으로 결합되지 않기 때문에 오일로부터 분리될 수 있다. 또한, 일단 금속들이 포르피린 구조로부터 제거된 경우라면, 구조에서 질소 헤테로원자들은 추가 탈질소화에 노출된다.

[0019] 다음은 셰일유, 역청 및/또는 기타 오일 탄화수소들을 처리하는 데 알칼리금속들을 사용하는 선행 방법의 비-제한적인 상세한 설명이다. 액상의 알칼리금속은 수소, 메탄, 또한 질소와 같은 기체들 (또는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논 및 라돈과 같은 불활성 기체들)의 존재 시 헤테로원자들 및 금속들을 포함하는 유기 분자들과 접촉되도록 한다. 유기 황, 유기 질소 및 유기 중금속들과 반응의 자유에너지는 수소보다는 알칼리금속들과 함께 사용하여 더 강하고, 이로써 반응은 유기물들의 완전한 포화가 없이도 수소와 함께 더욱 즉시 일어난다. (수소는 일반적으로 헤테로원자들 및 금속들과 미리 부착된 부서진 결합들을 캡 형성하고, 탄소-탄소 결합들을 형성 또는 코크 형성되지 않도록 막는 반응에 사용된다.) 일단 알칼리금속 화합물들이 형성되고 중금속들이 그들의 금속성 상태들로 환원되면, 이들 산물들을 탄화수소 물질들로부터 분리하는 것이 필요하다. 많은 경우들에서, 원심분리 또는 여과와 같은 중량적 분리 (gravimetric separation)는 유기, 정련된 오일을 염상, 금속상, 및 형성될 수 있는 유기 고체들로부터 분리할 수 있다.

[0020] 일단 알칼리금속 화합물들이 탄화수소 공급원료로부터 분리되면, 황 및 금속들은 실질적으로 제거되고, 질소는 적당하게 제거된다. 또한, 점도 및 밀도 둘 다가 감소된다 (API 중력은 증가된다). 역청 또는 중질유는 합성 원유 (SCO)로 고려될 것이고 추가 정련을 위해 파이프라인을 통해 운송될 수 있다. 유사하게, 셰일유는 이러한 프로세싱 이후에 상당하게 정련되었을 것이다. 후속의 정련은 문제가 된 금속들이 제거되었기 때문에 더 쉬워질 것이다.

[0021] 그러나, 일정 탄화수소 공급원료들의 경우 중량적 분리가 추가 프로세싱 없이는 가능하지 않다. 예를 들면, 본 발명자들은 알칼리금속으로 처리 시 탄화수소들의 중분획을 포함하는 소정의 탄화수소 공급원료들이 통상적인 중량적 분리를 통해 정련된 탄화수소 물질들로부터 분리될 수 없는 알칼리금속 화합물들 및 환원된 중금속들의 혼합물을 생산하는 점을 관찰하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 본 발명의 목적은 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 황화물들 및 질화물들과 같은 알칼리금속 화합물들, 및 환원된 중금속들의 분리를 용이하게 하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0023] 본 발명은 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 화합물들 및 환원된 중금속들의 분리를 용이하게 하는 방법을 제공한다.

[0024] 본 명세서 전체를 통한 특징들, 장점들, 또는 유사한 언어에 관한 참조는 본 발명으로 실현될 수 있는 특징들 및 장점들 모두가 본 발명의 임의의 단일한 구현예이어야 하거나 구현예인 점을 의미하지는 않는다. 오히려, 특징들 및 장점들을 언급하는 언어는 특정한 특징, 장점, 또는 구현예와 연관하여 기술된 특징이 본 발명의 적어도 하나의 구현예에 포함되는 점을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 본 명세서 전체를 통한 특징들 및 장점들, 그리고 유사한 언어의 논의는 반드시 그런 것은 아니더라도 동일한 구현예를 말할 수 있지만, 모든 구현예를 말할 수는 없다.

[0025] 또한, 기술된 특징들, 장점들, 및 본 발명의 특징들은 하나 이상의 구현예들에서 임의의 적합한 방식으로 조합

될 수 있다. 적절한 기술분야의 당업자라면 본 발명이 특정한 구현예의 특정한 특징들 또는 장점들의 하나 이상이 없이도 실행될 수 있는 점을 인식할 것이다. 다른 경우들에서, 추가적인 특징들 및 장점들이 본 발명의 구현예들에서는 모두 존재할 수 없는 소정의 구현예들에서 인식될 수 있다.

[0026] 개시된 방법은 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 염들의 중량적 분리를 용이하게 한다. 본 방법은 알칼리금속 및 적어도 하나의 중분획을 가지는 정량의 탄화수소 공급원료의 반응으로부터 얻은 혼합물을 가열하는 단계 및 혼합물을 가열 단계 동안 기계적으로 혼합시키는 단계를 포함한다. 혼합물은 알칼리금속 염들 및 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소 공급원료를 포함한다. 혼합물은 약 350℃ 내지 400℃ 범위의 온도로 가열된다. 혼합물은 약 375℃ ± 10℃의 온도로 가열될 수 있다. 알칼리금속은 소듐 또는 리튬일 수 있다. 알칼리금속 염들은 소듐 황화물 및/또는 소듐 다중황화물을 포함한다.

[0027] 한 가지 구현예에서, 혼합물은 15분 초과의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합된다. 또 다른 구현예에서, 혼합물은 30분 초과의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합된다. 또한 또 다른 구현예에서, 혼합물은 적어도 1시간의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합된다. 또한 구현예에서, 혼합물은 약 1 및 2시간의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합된다.

[0028] 정량의 탄화수소 공급원료는 황-, 질소-, 및 금속-보유 세일유, 역청, 중질유, 또는 중분획을 포함하는 정련공장 스트림일 수 있다. 한 가지 구현예에서, 탄화수소 공급원료는 역청을 포함한다

[0029] 본 방법은 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 염들을 중량적으로 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0030] 한 가지 구현예에서, 방법은 분리된 알칼리금속 염들의 일부를 가열하기 이전에 알칼리금속 염들 및 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들의 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 방법은 분리된 알칼리금속 염들의 일부를 알칼리금속과 반응시키기 이전에 탄화수소 공급원료에 첨가하는 단계를 포함한다.

[0031] 개시된 방법은 탄화수소 또는 오일 공급원료를 정련하는 더 광범위한 방법의 일부일 수 있다. 방법은 역청과 같은 적어도 하나의 중분획을 가지는 탄화수소 공급원료들과 함께 가장 유용하다. 탄화수소 공급원료는 전형적으로 적어도 하나의 탄소 원자 및 황 헤테로원자 및/또는 하나 이상의 중금속들을 포함한다. 방법에서, 탄화수소 공급원료의 정량은 알칼리금속 및 정련제 탄화수소와 반응시키고, 여기에서 정련제 탄화수소는 적어도 하나의 탄소 원자 및 적어도 하나의 수소 원자를 또는 수소 기체 또는 내부에 용해된 수소를 가진 액체와 함께 포함한다. 알칼리금속은 황 헤테로원자 및/또는 하나 이상의 중금속들과 반응하여 알칼리금속 황화물 또는 알칼리금속 다중황화물들을 포함하는 하나 이상의 무기 산물들을 형성한다. 정련제 탄화수소 또는 수소는 탄화수소 공급원료와 반응하여 정련된 탄화수소 공급원료를 생산하고, 정련된 탄화수소 공급원료에서 탄소 원자들의 수는 탄화수소 공급원료에서 탄소 원자들의 수보다 더 많을 수 있다.

[0032] 무기 산물들 및 정련제 탄화수소의 혼합물은 약 350℃ 내지 400℃ 범위의 온도로 가열되면서, 혼합물의 기계적 혼합을 거친다. 이후에, 무기 산물들은 정련된 탄화수소 공급원료로부터 중량적으로 분리된다.

[0033] 방법은 가열 이전에 무기 산물들 및 정련제 탄화수소의 혼합물에 분리된 무기 산물들의 일부를 첨가하는 선택적인 단계를 포함할 수 있다. 방법은 선택적으로 알칼리금속과 반응시키기 이전에 탄화수소 공급원료에 분리된 무기 산물들의 일부를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 이들 특징들 및 장점들은 다음의 상세한 설명 및 첨부된 청구항들로부터 보다 완벽하게 자명해질 것이고, 또는 하기 본 명세서에서 개시된 바와 같이 본 발명의 실행에 의해 학습될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 상기-재인용 및 기타 본 발명의 특징들 및 장점들이 획득된 방식이 바로 이해되기 위하여, 상기에 간략하게 기술된 본 발명의 보다 상세한 설명은 첨부된 도면들에서 도시된 그들의 특정한 구현예들을 참조하여 기술될 것이다. 이들 도면들이 본 발명의 전형적인 구현예들만을 도시하고 따라서 그의 범위를 제한하도록 고려되어서는 안되는 점을 이해하는 한편, 본 발명은 다음의 첨부된 도면들의 사용에 의해 추가적인 특이성 및 세부사항과 함께 기술되고 설명될 것이다.

도 1은 오일 공급원료를 정련하는 방법의 한 가지 구현예를 보여주는 흐름도를 나타낸 것이다.

도 2는 오일 공급원료를 알칼리금속으로 정련하고, 정련된 오일 공급원료로부터 무기 산물들을 분리하는 방법의 한 가지 구현예를 보여주는 흐름도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명의 본 구현예들은 동일한 부분들이 전체를 통하여 동일한 숫자들에 의해 지정되는 도면들을 참조하여 가장 잘 이해될 것이다. 본 발명의 구성성분들은, 일반적으로 본 명세서의 도면들에서 기술되고 도시되는 바와 같이 매우 다양한 서로 다른 입체형태들로 배열되고 설계될 수 있는 것으로 잘 이해될 것이다. 이에 따라, 도 1 및 도 2에서 나타낸 바와 같이 본 발명의 방법들 및 쎌들의 구현예들의 다음의 보다 자세한 설명은 청구된 바와 같이 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않고, 단지 본 발명의 구현예들을 예시하고 있다.

[0037] 본 구현예들은 '984 출원' 에서 개시된 바와 같이 오일 공급원료를 알칼리금소 및 정련제 탄화수소 물질 또는 수소와 조합하여 헤테로원자들 및 금속들과 미리 부착된 부서진 결합들을 캡 형성하여 탄화수소 또는 오일 공급원료 (중질유, 셰일유, 역청 등과 같음)를 정련하는 방법에 관한 것이다.

[0038] 본 방법에서 사용되는 정련제 탄화수소는 수소 기체 (H_2)일 수 있거나, 탄화수소일 수 있다. 사용될 수 있는 탄화수소들의 예들로는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 에텐, 프로펜, 부텐, 펜텐, 디엔들, 및 그들의 이성질체들을 포함한다. 다른 탄화수소들 (옥탄 또는 하나 이상의 탄소 원자들을 포함하는 화합물들을 포함하는 기타 탄소와 같음)도 역시 사용될 수 있다. 탄화수소 기체는 탄화수소 기체들의 혼합물 (천연 기체, 또는 셰일 기체 - 셰일유를 증류하여 생산된 기체와 같음)도 역시 포함될 수 있다. 많은 구현예들에서, 탄화수소 기체는 이러한 성분이 저렴하고 바로 입수가능하기 때문에 천연 기체로부터 나온 메탄일 수 있다.

[0039] 한 가지 구현예에서, 탄화수소는 적어도 하나의 탄소 원자 및 적어도 하나의 수소 원자를 가진다. 수소 원자는 탄소 원자로부터 분리되어 공급원료의 유기 분자들과 결합을 형성할 수 있도록 존재해야 한다. 탄소 원자는 이에 결합된 수소 원자들을 포함할 수 있지만, 탄화수소 분자는 적어도 하나의 탄소 원자를 포함해야 한다 (또한 이에 따라 H_2 기체를 포함할 수 없다). 탄화수소는 유기 산물에서 수소 대비 탄소의 비율을 증가시키도록 선택될 수 있다. 이것은 탄화수소가 시작 공급원료보다 더 큰 수소-대비-탄소 비율을 가지도록 탄화수소를 선택하여 일어난다. 당연하게, 탄화수소에서 더 낮은 수소-대비 탄소 비율은 헤테로원자 함량이 감소되는 경우 정련 이익들을 여전히 제공할 수 있다.

[0040] 정련제 탄화수소를 사용하지 않는 또 다른 구현예에서, 수소 또는 수소를 포함하는 기체 혼합물이 사용된다.

[0041] 탄화수소 또는 오일 공급원료는 반응기 용기에서 탄화수소 (메탄과 같음) 또는 수소 및 알칼리금속 (소듐과 같음)과 조합되고, 일정 기간 동안 반응하도록 허용된다. 반응은 일정 구현예들에서 약450℃ 이하의 온도에서 시행될 수 있다. 한 가지 구현예에서, 반응은 150℃ 이상의 온도에서 시행된다. 반응은 약 250 psi 이상의 압력에서 시행될 수 있다. 한 가지 구현예에서, 반응은 약 2500 psi 미만의 압력에서 시행된다. 다른 구현예들은 더 낮은 온도들 및/또는 더 낮은 압력들에서 시행될 수 있다.

[0042] 이러한 방법은 일정 구현예들에서 화학적 반응들을 촉진하도록 돕는 촉매의 존재 시 일어날 수 있다. 촉매는 비-제한적인 예로서, 몰리브덴, 니켈, 코발트 또는 몰리브덴의 합금들, 니켈들의 합금들, 코발트의 합금들, 니켈 및/또는 코발트를 포함하는 몰리브덴의 합금들, 코발트 및/또는 몰리브덴을 포함하는 니켈의 합금들, 몰리브덴 산화물, 니켈 산화물 또는 코발트 산화물, 철 또는 철 산화물 그리고 그들의 조합들을 포함할 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니지만 알칼리금속들의 혼합물들 및/또는 합금들을 포함하는 임의의 알칼리금속이 방법에 사용될 수 있다. 일정 구현예들에서, 포타슘, 소듐, 리튬 및/또는 그들의 합금들이 사용될 수 있다.

[0043] 이러한 반응 동안, 황 및 질소 원자들은 오일 공급원료에서 유기 분자들로부터 분리되고 알칼리금속 (소듐 또는 리튬)과 조합되어 황화물들 및 질화물들을 형성한다. 이들 알칼리금속 황화물들/질화물들은 유기 화합물들을 보유하는 유기 상과 구분되는 무기 상 내에 분리되는 무기 화합물들이다. 원래 유기 물질들에 포함되는 철, 비소 및 바나듐과 같은 중금속들의 일부는 환원되고, 마찬가지로 무기 상 내에 역시 분리될 수 있다. 결과로 얻은 유기 화합물들은 유기 상으로 존재하고, 메탄과 같은 정련제 탄화수소와 또는 수소와 반응한다. 헤테로원자들은 알칼리금속과 반응하기 때문에, 결과로 얻은 산물은 고유의 오일 공급원료보다 더 낮은 헤테로원자 대비 탄소 비율을 가진다.

[0044] 알칼리금속은 알칼리금속 황화물 형성의 자유에너지가 H_2S 형성의 자유에너지보다 크기 때문에 반응 용기에 첨가될 수 있다. 한 가지 구현예에서, 반응은 알칼리금속의 도입으로 더욱 잘 진행된다. 한 가지 구현예에서, 알칼리금속은 소듐, 리튬 등을 포함할 수 있다.

[0045] 지금은 도 1을 참조하여, 오일 공급원료를 정련하는 구현예의 모식적 방법 100이 개시된다. 도 1로부터 관찰될

수 있는 바와 같이, 오일 공급원료 102의 정량이 획득된다. 이러한 오일 공급원료 102는 역청, 셰일유, 중질유, 또는 본 명세서에서 기술된 기타 물질들을 포함할 수 있다. 오일 공급원료 102는 채광 또는 다른 공정들을 통해 획득될 수 있다. 오일 공급원료 102는 반응용기 104 (본 명세서에서 반응기 104라고도 약칭됨)에 첨가된다. 반응기 104는 반응을 용이하게 하기 위하여 여기에 첨가된 화학물질들을 혼합 (교반)하도록 설계된 혼합기 107을 포함할 수 있다. 상기에 기술된 유형의 촉매 105도 역시 반응을 진행하도록 반응기 104에 첨가될 수 있다.

[0046] 또한 반응기 104에 알칼리금속 108의 정량도 첨가된다. 이러한 알칼리금속 108은 임의의 알칼리금속 108일 수 있고, 알칼리금속들 108의 혼합물들을 포함할 수 있다. 일정 구현예들에서, 소듐 또는 리튬이 사용될 수 있다.

[0047] 정련제 탄화수소 106의 정량도 역시 사용되어 반응기 104에 첨가될 수 있거나 정련제 탄화수소 대신에 수소가 사용될 수 있다. 상기에 주목된 바와 같이, 이러한 정련제 탄화수소 106은 메탄, 에탄, 프로판 등 또는 임의의 다른 탄화수소 (또는 심지어 그들의 혼합물들)일 수 있다. 그러나, 그의 비교적 저렴한 특성 때문에, 천연 기체 또는 셰일유 기체 (일반적으로 메탄 CH_4을 포함함)가 사용될 수 있다.

[0048] 본 명세서에서 주목된 바와 같이, 반응기 104는 반응을 소정의 온도 또는 압력에서 일어나도록 유발시킬 수 있다. 일정 구현예들에서, 반응에 사용되는 온도는 약 450 ℃까지 올릴 수 있다. 한 가지 대표적인 온도는 350 ℃일 수 있다. 다른 구현예들에서, 온도는 알칼리금속 108이 융해 상태로 존재하도록 일 수 있다. 소듐은 약 98 ℃에서 융해되는 한편 리튬은 약 180℃에서 융해되는 것으로 당업자들에 의해 이해될 것이다. 이에 따라, 반응기 104의 온도가 알칼리금속 108의 융해점 초과의 온도에 있는 구현예들이 설계될 수 있다. 반응의 압력은 대기압 초과로부터 나온 임의의 지점일 수 있다. 일정 대표적인 구현예들은 약 250 psi 초과인 압력에서 수행된다. 다른 구현예들은 약 2500 psi 미만인 압력에서 수행될 수 있다.

[0049] 온도가 올라갈 때, 알칼리금속 108은 다른 화학물질들과 이러한 화학물질의 혼합을 용이하게 하도록 융해될 수 있다. 그러나, 분말화 또는 다른 고체 정량의 알칼리금속 108이 반응기 104 내에 첨가되거나, 달리 도입되어 이것이 다른 화학물질들과 반응하는 다른 구현예들이 설계될 수 있다.

[0050] 반응기 104에서 일어나는 반응에서, 헤테로원자들 (황 및 질소와 같음) 및 기타 중금속들은 오일 공급원료 102로부터 제거된다. 반응기 104로부터 나온 산물들은 다음으로 분리기 112로 보내진다. 분리기 112는 다른 반응 산물들로부터 정련된 오일 공급원료 116를 분리하도록 설계된 다양한 장치들/공정들을 포함할 수 있다. 분리기 112는 필터들, 원심분리기들 등을 포함할 수 있다. 분리기 112는 구현예에 의존하여, 용제 119의 유입도 역시 받을 수 있다. 이러한 용제 물질 119는 수소 황화물 H_2S 또는 물 또는 분리를 용이하게 하는 기타 화학물질 (들)일 수 있다. 처리된 공급원료를 수소 황화물과 혼합하여 알칼리 수황화물을 형성하는 것이 유기 상 (오일 공급원료)으로부터 분리 상을 형성할 수 있다. 다른 알칼리금속들도 역시 사용될 수 있더라도, 소듐 (Na)이 알칼리금속인 이러한 반응은 하기에 나타낸다.

[0051] $Na_2S + H_2S \rightarrow 2NaHS$ (375 ℃에서 액체임)

[0052] $Na_3N + 3H_2S \rightarrow 3NaHS + NH_3$

[0053] 질소 산물은 발산되고 회수될 수 있는 암모니아 (NH_3)의 형태로 제거되는 한편, 황 산물은 추가 프로세싱을 위해 분리되는 알칼리 수황화물, NaHS의 형태로 제거된다. 임의의 환원된 중금속들도 또한 중량적 분리 기법들에 의해 유기 탄화수소들로부터 분리되어 나올 것이다.

[0054] 용제는 미반응된 알칼리금속을 제거하는 데 사용되는 암모니아일 수 있다. 다음으로 알칼리금속에 채운 암모니아는 오일로부터 분리되어 순간 세척되고, 알칼리금속은 추가 프로세싱을 위해 반응기로 다시 보내질 수 있다.

[0055] 공급원료 102로부터 환원되었던 일정 중금속들 118은 여기에서 분리되고 중금속들 118로서 추출될 수 있다. 분리는 또한 유기 산물을 생산하고, 이는 정련된 오일 공급원료 116이다. 이러한 정련된 오일 공급원료 116은 필요한 경우 이러한 물질을 적합한 탄화수소 연료로 만들도록 추가 프로세싱을 위해 정련공장으로 운송될 수 있다. 분리기 112의 또 다른 유출물은 알칼리금속 황화물들, 알칼리금속 질화물들, 및 중금속들 118의 혼합물 114 (스트림)이다. 이러한 혼합물 114는 하기에 기술된 바와 같이 추가 처리될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 산물들을 포함하는 임의의 질소 (발산되어 수집되는 암모니아 기체 (NH_3)를 통해서와 같음)도 역시 사용된 공정의 유형에 의존하여 이러한 단계로부터 제거될 수 있다.

[0056] 알칼리금속 황화물들, 알칼리금속 질화물들, 및 중금속들 118의 혼합물 114는 217 출원에서 기술된 바와 같이 열적으로 처리될 수 있고, 여기에서 혼합물은 비-산화 및 건조 대기에서 증가된 온도로 가열된 다음 재생기 120

으로 보내질 수 있다. 재생기 120의 목적은 알칼리금속 108이 반응기 104에서 추가 처리하는 데 재사용될 수 있도록 재생하는 것이다. 이에 따라, 재생기 120의 유출물들의 하나는 정량의 알칼리금속 108이다. 많은 구현예들에서, 재생 단계들은 알칼리금속 이온 전도성 세라믹 막 (예를 들면, 유타주 솔트레이크시, 세라마텍사로부터 시판되는 NaSiCON 또는 LiSiCON 막과 같음)을 사용하는 알칼리금속 황화물 및/또는 다중황화물의 전해 반응 (전기분해)이 관여한다. 이러한 방법들의 비-제한적인 예들은 미국 특허 제 8,088,270호, '918 출원', 및 '984 출원'에서 확인된다. 이러한 전기분해 방법의 결과는 황 124가 포집될 것이라는 점이다. 또한, 중금속들 132는 전기분해 방법 또는 다른 방법들을 통해 혼합물 114로부터 분리될 수 있다. 또한 구현예들에서, 질소를 포함하는 화합물들 128도 역시 재생기 120에서 수집될 수 있다. 상기에서 주목되는 바와 같이, 이러한 질소 화합물들 128은 발산되거나 수집되는 암모니아 기체일 수 있다. 다른 구현예들에서, 질소 화합물 전구체들 130은 재생기 120에 첨가되어 혼합물 114에서 질소를 포함하는 화합물들을 포집하고/이들과 반응하고, 화합물들 128을 생산한다. 당업자들이라면 질소 화합물들 128을 포집하는 데 (또는 달리 반응으로부터 획득된 질소를 처리하는 데) 사용될 수 있는 다양한 화학물질들 및 공정들을 이해할 것이다.

[0057] 도 1의 방법 100은 구현예에 의존하여 회분식 공정으로서 진행될 수 있거나 연속식 공정일 수 있다. 상세하게, 이것이 연속식 공정인 경우라면, 반응물들은 반응기 104에 연속적으로 첨가될 것이고 산물들은 연속적으로 제거, 분리 등이 된다. 또한, 반응기 104에서 반응은 단일한 단계로서 수행될 수 있거나 (예로, 모든 화학물질들을 단일한 반응기 104 내에 배치함) 잠재적으로 일련의 단계들 또는 반응들이 수행될 수 있다.

[0058] 지금은 도 2를 참조하여, 오일 공급원료를 정련하는 구현예의 모식적 방법 200이 개시된다. 개시된 방법은 도 1의 방법을 기초로 한다. 도 1에 나타난 일정 특징들이 도 2와 비교하여 재생산되지 않더라도, 도 2는 상기에 논의된 특징들을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 도 2로부터 관찰될 수 있는 바와 같이, 오일 공급원료 202의 정량이 획득된다. 이러한 오일 공급원료 202는 중분획을 포함하는 역청, 셰일유, 중질유, 또는 본 명세서에서 기술된 기타 물질들을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바, "중분획 (heavy fraction)"은 524℃ 초과의 끓는점을 가지는 하나 이상의 분획들을 말한다. 역청은 중분획을 가지는 것으로 알려져 있다. 오일 공급원료 202는 채광 또는 다른 공정들을 통해 획득될 수 있다. 오일 공급원료 202는 반응용기 204 (본 명세서에서 반응기 204라고 약칭됨)에 첨가된다. 반응기 204는 반응을 용이하게 하기 위하여 여기에 첨가된 화학물질들을 혼합 (교반)하도록 설계된 혼합기 207을 포함할 수 있다. 반응기 204는 선결정된 온도로 반응물들을 가열하도록 히터 209도 역시 포함할 수 있다.

[0059] 또한 반응기 204에 알칼리금속 208의 정량도 첨가된다. 이러한 알칼리금속 208은 임의의 알칼리금속 208일 수 있고, 알칼리금속들 208의 혼합물들을 포함할 수 있다. 일정 구현예들에서, 소듐 또는 리튬이 사용될 수 있다.

[0060] 정련제 탄화수소 206의 정량 또는 수소도 역시 사용되고 반응기 204에 첨가될 수 있다. 상기에 주목된 바와 같이, 이러한 정련제 탄화수소 206은 메탄, 에탄, 프로판 등 또는 임의의 다른 탄화수소 (또는 심지어 그들의 혼합물들)일 수 있다. 그러나, 그의 비교적 저렴한 특성 때문에, 천연 기체 또는 셰일유 기체 (일반적으로 메탄 CH_4을 포함함)가 사용될 수 있지만, 대안적으로 수소 또는 그의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0061] 본 명세서에서 주목된 바와 같이, 반응기 204는 반응을 소정의 온도 또는 압력에서 일어나도록 유발시킬 수 있다. 일정 구현예들에서, 반응에 사용되는 온도는 약 450 ℃까지 올릴 수 있다. 한 가지 대표적인 온도는 350 ℃일 수 있다. 일정 구현예들에서, 온도는 알칼리금속 208이 융해 상태로 존재하도록 일 수 있다. 소듐은 약 98℃에서 융해되는 한편 리튬은 약 180℃에서 융해되는 것으로 당업자들에 의해 이해될 것이다. 이에 따라, 반응기 204의 온도가 알칼리금속 208의 융해점 초과의 온도에 있는 구현예들이 설계될 수 있다. 반응의 압력은 대기압 초과로부터 나온 임의의 지점일 수 있다. 일정 대표적인 구현예들은 약 250 psi 초과인 압력에서 수행된다. 다른 구현예들은 약 2500psi 미만인 압력에서 수행될 수 있다.

[0062] 반응기 204에서 일어나는 반응에서, 헤테로원자들 (황 및 질소와 같음) 및 기타 중금속들은 종합적으로 무기 산물들 및 정련된 오일 공급원료라고 약칭되는 알칼리금속 황화물들 또는 다중황화물들, 알칼리금속 질화물들, 및 중금속들의 혼합물 내로 전환된다. 오일 공급원료 202가 중분획을 포함할 때, 무기 산물들 및 정련된 오일 공급원료의 혼합물은 추가 프로세싱으로부터 효과적으로 분리될 수 없는 것으로 관찰되었다.

[0063] 도 2에 나타낸 바와 같이, 무기 산물들 및 정련된 오일 공급원료는 혼합기 207 및 히터 209도 역시 포함하는 보유 용기 210 내로 도입된다. 보유 용기 210은 반응기 204로부터 분리된 용기일 수 있거나 반응기 204 자체일 수 있기 때문에 점선들로 나타낸다. 무기 산물들 및 정련된 오일 공급원료의 혼합물은 약 350℃ 내지 400℃ 범위의 온도로 가열되고, 혼합물은 가열 단계 동안 기계적으로 혼합된다. 혼합물은 약 375℃ ± 10℃의 온도로 가열될

수 있다.

[0064] 한 가지 구현예에서, 혼합물은 15분 초과의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합된다. 또 다른 구현예에서, 혼합물은 30분 초과의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합된다. 보다 또 다른 구현예에서, 혼합물은 적어도 1시간의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합된다. 또한 구현예에서, 혼합물은 약 1 및 2시간 사이 범위의 기간 동안 가열되고 기계적으로 혼합된다.

[0065] 반응기 204로부터 나온 알칼리금속 반응 산물들의 혼합물은 다음으로 분리기 212로 보내진다. 분리기 212는 다른 반응 산물들로부터 정련된 오일 공급원료216을 분리하도록 설계된 다양한 장치들/공정들을 포함할 수 있다. 분리기 212는 필터들, 원심분리기들 등을 포함할 수 있다.

[0066] 유기 산물은 정련된 오일 공급원료216이다. 이러한 정련된 오일 공급원료 216은 필요한 경우 이러한 물질을 적합한 탄화수소 연료로 만들도록 추가 프로세싱을 위해 정련공장으로 운송될 수 있다. 분리기 212의 또 다른 유출물은 알칼리금속 황화물들, 알칼리금속 질화물들, 및 중금속들의 혼합물 214 (스트림)이다. 이러한 혼합물 214는 하기에 기술된 바와 같이 추가 처리될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 산물들을 포함하는 임의의 질소 (발산되어 수집되는 암모니아 기체 (NH_3)를 통해서와 같음)도 역시 사용된 공정의 유형에 의존하여 이러한 단계로부터 제거될 수 있다.

[0067] 알칼리금속 황화물들, 알칼리금속 질화물들, 및 중금속들과 같은 알칼리금속 염들의 혼합물을 포함하는 무기 산물들 214는 217 출원에서 기술된 바와 같이 열적으로 처리될 수 있고, 여기에서 혼합물은 비-산화 및 건조 대기에서 증가된 온도로 가열된 다음 재생기 220으로 보내질 수 있다. 재생기 220의 목적은 알칼리금속 208이 반응기 204에서 추가 처리하는 데 재사용될 수 있도록 재생하는 것이다. 이에 따라, 재생기 220의 유출물들의 하나는 정량의 알칼리금속 208이다.

[0068] 한 가지 구현에서, 도 2에 나타낸 방법은 알칼리금속 황화물들 또는 다중황화물들과 같은 분리된 무기 산물들의 일부를 보유 용기 210에서 가열하기 이전에 무기 산물들 및 정련된 오일 공급원료의 혼합물에 첨가하는 능력을 포함한다. 이론에 얽매이지 않더라도, 현재까지 분리된 무기 산물들이 혼합물 내에서 미세한 알칼리금속 황화물 입자들의 응집을 용이하게 하도록 “종자”를 제공할 수 있고, 이는 궁극적으로 분리 공정을 용이하게 하는 것으로 여겨진다. 따라서, 분리된 무기 산물들의 일부가 보유 용기 210으로 공급될 수 있는 재활용 스트림 224가 제공된다.

[0069] 또 다른 관련된 구현예에서, 도 2에 나타낸 방법은 분리된 무기 산물들의 일부를 알칼리금속과 반응시키기 이전에 오일 공급원료의 혼합물에 첨가하는 능력을 포함한다. 이론에 얽매이지 않더라도, 현재까지 분리된 무기 산물들이 혼합물 내에서 미세한 알칼리금속 황화물 입자들의 응집을 용이하게 하도록 “종자”를 제공할 수 있고, 이는 궁극적으로 분리 공정을 용이하게 하는 것으로 여겨진다. 따라서, 분리된 무기 산물들의 일부가 반응기 204로 공급될 수 있는 재활용 스트림 226이 제공된다. 종자 제공 공정은 알칼리금속 첨가 이전에 또는 알칼리금속 첨가 이후에 일어날 수 있다.

[0070] 알칼리금속 화합물들 및 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 나온 환원된 중금속들의 혼합물을 증가된 온도, 예를 들면 무시할만한 열분해가 일어날 것으로 예상되는 온도인 375 ℃ ± 10℃로 가져가고, 구성성분들을 일정 기간 예를 들면 1 내지 2시간 동안 혼합한 다음 혼합물을 냉각시키는 단계에 의해. 고체들 및 액체들은 원심분리법 또는 기타 중량적 분리 방법들에 의해 쉽게 분리될 수 있는 것으로 관찰되었다.

[0071] 이론에 얽매이지 않더라도, 소듐이 오일 공급원료에서 유기 황과 반응될 때, 소듐 황화물이 분자적 수준에서 형성된다. 처음에, 소듐 황화물 입자들은 매우 미세하여, 그들이 오일 공급원료보다 더 높은 특이적 중력을 가지더라도 쉽게 분리하지는 못할 것이다. 그러나, 알칼리금속 화합물들, 환원된 중금속들, 및 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소 공급원료의 혼합물을 일정 기간 동안 증가된 온도에서 혼합시키는 단계에 의해, 미세한 입자들은 그들이 중량적으로 분리될 수 있기에 충분히 큰 크기까지 응집하거나 군집들을 형성하는 것으로 여겨진다. 무기물을 재활용하는 단계는 반응 이후에 증가된 온도에서 혼합을 시행하고, 계속하여 유기물로부터 무기 물질을 분리하는 데 필요한 시간 량의 감소를 가능하게 하는 데 매우 효과적인 것으로 확인되었다.

[0072] 실험들은 너무 낮은 온도, 예를 들면 300 ℃에서 2시간 동안 혼합하는 것이 미세한 입자들이 통상적인 방법들을 사용하여 분리되지 않지만, 더 높은 온도, 380 ℃에서 1시간 동안 혼합하는 것은 거의 분리되는 혼합물을 가져오는 점을 보여주었다. 예를 들면 형성된 소듐 황화물의 약 90%가 원심분리에 의해 분리될 것이다. 380 ℃에서 2시간 동안 교반하는 단계에 의해, 형성된 소듐 황화물의 약 99%가 원심분리에 의해 분리될 것이다.

[0073] 시행된 실험들에서, 알칼리금속 황화물 입자들은 점도가 시간 경과 시 천천히 강하된 다음 궁극적으로 시간과 함께 안정화되었기 때문에 일정 정도로 응집되는 것이 분명하였다. 분말이 혼합 용기에서 교반기로 적용될 때, 교반기의 속도는 점도가 내려간 다음 궁극적으로 안정화되면서 증가되었다. 공정이 일어나는 데 필요한 시간은 혼합 효율, 시작 점도, 및 온도와 같은 많은 매개변수들에 의존하여 변화할 것으로 이해된다.

[0074] 본 발명에서 오일 공급원료는 석유, 중질유, 증류된 셰일유, 역청, 및 오일 정련공장 스트림들과 같은, 오일이 원래 유기 황을 포함하였던 많은 출처들로부터 유래될 수 있는 것으로 이해된다. 개시된 방법은 중분획을 포함하는 오일 공급원료들에 가장 적용가능하다.

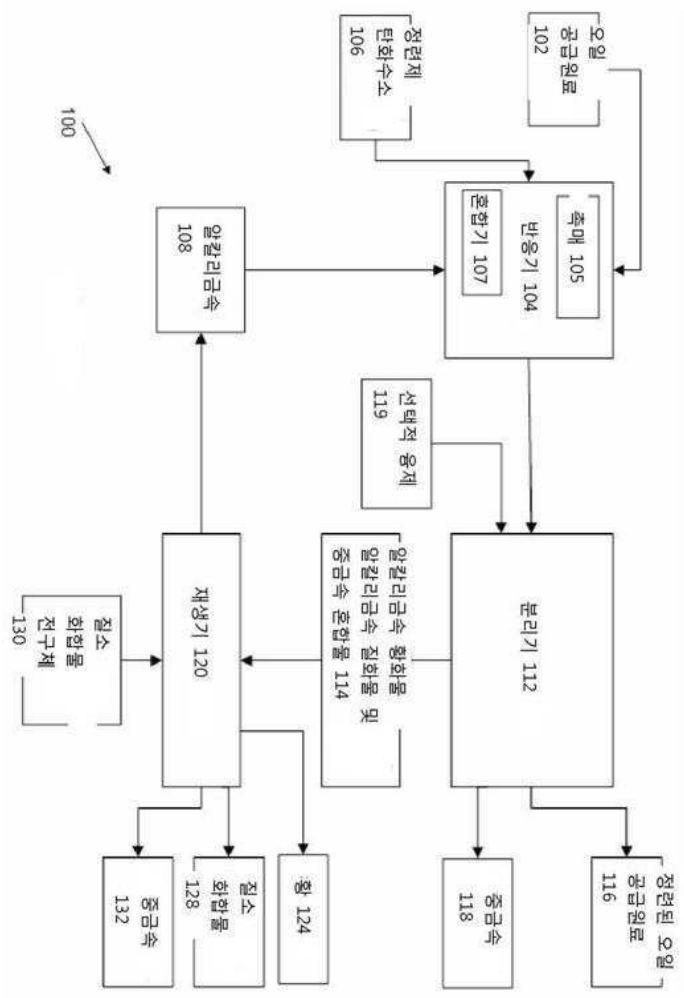
[0075] 또 다른 실험에서, 524℃ 초과에서 끓이고 대략 50%의 잔류 오일 분획 및 53%의 시작 황 농도를 가진 알버타(Alberta) 역청 공급원료를 사용한다. 이전의 회분식 반응기 진행으로부터 나온 104 g의 재활용된 무기 물질이 650 g의 신선한 역청에 첨가되었다. 재활용 물질은 이것이 48.5 g의 소듐 금속과의 반응 과정 동안 형성되기 때문에 무기 물질의 응집을 위한 “종자”로서 작용하도록 의도되었고, 여기에서 반응은 357℃ 및 1500 psi에서 반응과정 동안 혼합된 수소 환경을 가지고 시행되었다. 소듐과의 초기 반응 이후에 추가 혼합 단계는 전혀 존재하지 않았다. “종자”가 사용되었을 때, 반응기를 나가는 혼합물은 원심 분리되었고, 산물 황 농도는 1.32%이었다. “종자”가 사용되지 않았을 때, 황 농도는 생산된 소듐 황화물이 오일에 남아있었고 원심분리를 통하여 분리될 수 없었기 때문에 오일에서와 거의 동일하게 유지되었다.

[0076] 또 다른 관련된 구현예에서, 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 알칼리금속 염들의 분리를 용이하게 하는 방법은 분리된 알칼리금속 염들의 일부를 적어도 하나의 중분획을 가지는 알칼리금속 탄화수소 공급원료의 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다. 혼합물은 알칼리금속 염들 및 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들을 포함할 수 있다. 또한 방법은 분리된 알칼리금속 염들의 일부를 알칼리금속의 첨가 이전에 알칼리금속 탄화수소 공급원료의 혼합물에 첨가하는 단계도 포함할 수 있다. 알칼리금속과 반응시킨 탄화수소들로부터 잔류 알칼리금속의 제거를 위한 관련된 방법에서, 융제는 알칼리금속을 용해시키도록 탄화수소와 혼합된다. 한 가지 구현예에서, 융제는 암모니아이다. 용해된 알칼리금속을 가지는 암모니아는 알칼리금속을 수득하도록 순간 세척될 수 있다.

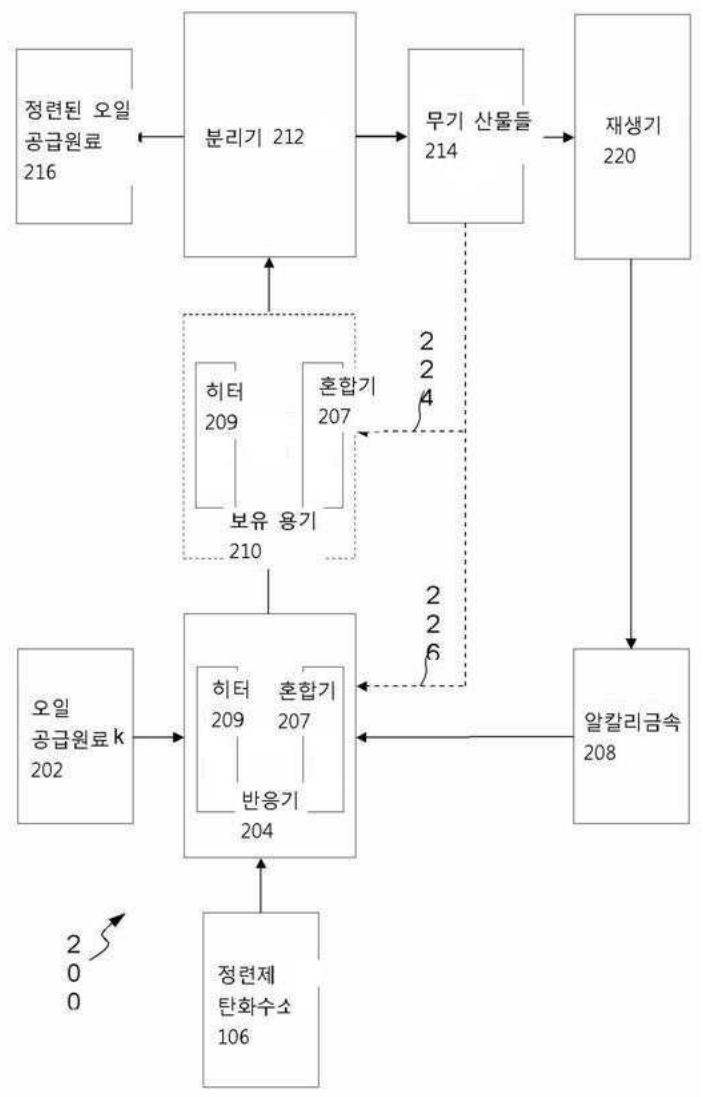
[0077] 본 발명의 특정한 구현예들이 도시되고 기술되었던 한편, 수많은 변형들이 본 발명의 정신을 유의하게 벗어나지 않고도 착상되고, 보호의 범위는 단지 첨부된 청구항들의 범위에 의해 제한된다.

도면

도면1


100
정련제
탄화수소
106
오일
공급원료
102
촉매 105
혼합기 107
반응기 104
알칼리금속
108
선택적 용제
119
분리기 112
알칼리금속 황화물
알칼리금속 질화물 및
중금속 혼합물 114
재생기 120
질소
화합물
전구체
130
중금속
132
질소
화합물
128
황 124
중금속
118
정련된 오일
공급원료
116

도면2


정련된 오일
공급원료
216
분리기 212
무기 산물들
214
재생기
220
224
히터
209
혼합기
207
보유 용기
210
226
오일
공급원료 k
202
히터
209
혼합기
207
반응기
204
알칼리금속
208
200
정련제
탄화수소
106