



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월05일
(11) 등록번호 10-2211995
(24) 등록일자 2021년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 29/04 (2006.01) C10G 29/02 (2006.01)
C10G 53/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 29/04 (2013.01)
C10G 29/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7012851
(22) 출원일자(국제) 2017년10월04일
심사청구일자 2020년09월23일
(85) 번역문제출일자 2019년05월03일
(65) 공개번호 10-2019-0058616
(43) 공개일자 2019년05월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/055213
(87) 국제공개번호 WO 2018/067753
국제공개일자 2018년04월12일
(30) 우선권주장
62/404,119 2016년10월04일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
US03791966 A1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
인라이튼 이노베이션즈 인크.
캐나다 티2지 1비1 앨버타 캘거리 퍼스트 스트리트
사우스이스트 201-1100
(72) 발명자
제나이티스, 미카엘
캐나다 티2지 1비1 앨버타주 캘거리 퍼스트 스트리트
리트 에스이 1100 스위트 201 필드 업그레이딩 리미티드 내
마코브스키, 미콜라
캐나다 티2지 1비1 앨버타주 캘거리 퍼스트 스트리트
리트 에스이 1100 스위트 201 필드 업그레이딩 리미티드 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 34 항

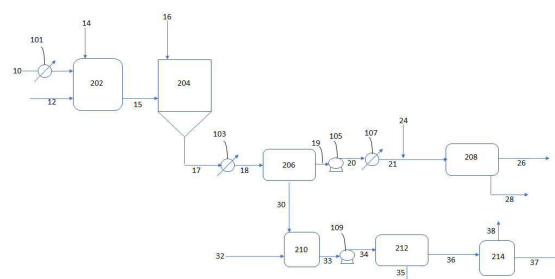
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 알칼리 금속 염을 함유하는 입자를 액체 탄화수소로부터 분리하는 방법

(57) 요약

본 기술은 원소 황 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자의 제1 혼합물을 액체 탄화수소 중에서 적어도 150 °C의 온도로 가열하여, 응집된 입자를 포함하는 황-처리된 혼합물을 제공하는 단계; 및 상기 응집된 입자를 상기 황-처리된 혼합물로부터 분리하여 탈황화된 액체 탄화수소 및 분리된 고체를 제공하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 본 발명은 유기황 화합물 및 다른 헤테로원자-기반 오염물질로 오염된 액체 탄화수소를 탈황시키기 위한 일련의 방법들의 일부로서 사용될 수 있다. 본 기술은 탄소-풍부 고체(예를 들어, 석유 코크스)를 연료로 전환시키기 위한 방법들을 더 제공한다.

대표도 - 도1



- | | |
|---|---|
| <p>(52) CPC특허분류
 <i>C10G 53/02</i> (2013.01)
 <i>C10G 2300/202</i> (2013.01)
 <i>C10G 2300/205</i> (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
 킬팩, 제프
 미국 84070 유타주 샌디 사우스 250 이스트 8933
 고든, 존 호워드
 미국 84103 유타주 솔트 레이크 시티 노스 테라스
 힐스 드라이브 958</p> | <p>(56) 선행기술조사문헌
 US03849297 A
 US06210564 B1
 US20090134040 A1
 US20140197040 A1
 US20140224709 A1
 US20160053185 A1</p> <p>(30) 우선권주장
 15/446,299 2017년03월01일 미국(US)
 62/513,871 2017년06월01일 미국(US)</p> |
|---|---|
-

명세서

청구범위

청구항 1

이하의 단계들을 포함하는 방법:

원소 황 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자의 제1 혼합물을 액체 탄화수소 중에서 적어도 150℃의 온도로 가열하여, 응집된 입자를 포함하는 황-처리된 혼합물을 제공하는 단계; 및

상기 응집된 입자를 상기 황-처리된 혼합물로부터 분리하여, 탈황화된 액체 탄화수소 및 분리된 고체를 제공하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 설파이드는 나트륨 설파이드를 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 가열 동안에 상기 제1 혼합물을 혼합하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 혼합물은 150℃ 내지 약 450℃의 온도로 가열되는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 방법은 약 15 psi 내지 약 1500 psi의 압력에서 일어나는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 혼합물은 15분 내지 약 2시간의 기간 동안 가열되는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 원소 황과 입자를 포함하는 상기 액체 탄화수소를 합침으로써 상기 제1 혼합물을 형성하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1 혼합물은 금속 상태의 알칼리 금속을 더 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제1 혼합물은 상기 알칼리 금속 설파이드 내의 알칼리 금속의 중량에 대해 금속 상태의 알칼리 금속을 1-100 중량% 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 혼합물은 알칼리 금속 옥사이드 및/또는 알칼리 금속 이외의 금속을 더 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 응집된 입자는 알칼리 금속 설파이드 및/또는 알칼리 금속 하이드로설파이드를 포함하는, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 응집된 입자는 나트륨 설페이트 및/또는 나트륨 하이드로설페이트를 포함하는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 응집된 입자를 상기 황-처리된 혼합물로부터 분리하는 단계는, 상기 황-처리된 혼합물을 여과, 침강, 또는 원심 분리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 응집된 입자를 상기 황-처리된 혼합물로부터 분리하는 단계는, 15℃ 내지 150℃에서 상기 황-처리된 혼합물을 원심 분리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 탈황화된 액체 탄화수소는 0.5 중량% 이하의 황을 함유하는, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 탈황화된 액체 탄화수소는 잔존 알칼리 금속을 포함하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 잔존 알칼리 금속은 400 ppm 내지 2000 ppm으로 존재하는, 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 염-형성 서브스텐스(substance)를 상기 탈황화된 액체 탄화수소에 첨가하여 제2 혼합물을 형성하는 단계를 더 포함하며, 상기 염-형성 서브스텐스는 상기 잔존 알칼리 금속을 알칼리 금속 염으로 전환시키는, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 염-형성 서브스텐스는 원소 황, 황화수소, 포름산, 아세트산, 프로판산 및 물로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 첨가되는 염-형성 서브스텐스의 양은 잔존 알칼리 금속의 몰량의 약 1배 내지 약 4배와 동일한, 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 염-형성 서브스텐스의 첨가는 약 150℃ 내지 약 450℃의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 염-형성 서브스텐스의 첨가는 약 50 psi 내지 약 2,500 psi의 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 알칼리 금속 염을 상기 제2 혼합물로부터 분리하여, 탈황화된 및 탈금속화된 액체 탄화수소를 제공하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 알칼리 금속 염을 상기 제2 혼합물로부터 분리하는 단계는 상기 제2 혼합물을 여과, 침강, 또는 원심 분리하여, 상기 알칼리 금속 염을 제거하고 상기 탈황화된 및 탈금속화된 액체 탄화수소를 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 상기 분리된 고체와 유기 액체를 혼합하고 상기 분리된 고체를 상기 유기 액체로부터 분리하여

세정된 고체를 제공하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 유기 액체는 톨루엔, 자일렌, 헥산 및 디젤로부터 선택되는, 방법.

청구항 27

제25항에 있어서, 상기 세정된 고체를 건조시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 황 화합물을 포함하는 액체 탄화수소와 금속 상태의 용융된 알칼리 금속 및 캡핑제를 접촉시켜, 상기 액체 탄화수소 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자의 혼합물을 제공하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 알칼리 금속은 나트륨인, 방법.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 캡핑제는 수소 또는 C1-C6 비환형 탄화수소, 황화수소, 암모니아, 또는 이들의 어느 2종 이상의 혼합물인, 방법.

청구항 31

제28항에 있어서, 상기 접촉은 250℃ 내지 400℃의 온도에서 일어나는, 방법.

청구항 32

제28항에 있어서, 상기 접촉은 400 내지 1500 psi의 압력에서 일어나는, 방법.

청구항 33

제28항에 있어서, 상기 액체 탄화수소 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자의 상기 혼합물은 반응기 용기에서 생산되고, 상기 제1 혼합물 및 황-처리된 혼합물은 별개의 용기에서 생산되는, 방법.

청구항 34

제28항에 있어서, 상기 금속 상태의 알칼리 금속을 전기화학적으로 생산하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2016년 10월 4일자로 출원된 미국 가출원 번호 제62/404119호, 2017년 6월 1일자로 출원된 미국 가출원 번호 제62/513871호, 및 2017년 3월 1일자로 출원된 미국 출원 번호 제15/446299호의 이익 및 이에 대한 우선권을 주장하며, 그 내용은 본원에 전체적으로 참조로 통합된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 기술은 알칼리 금속 염, 예컨대 알칼리 금속 설파이드를 함유하는 입자를 액체 탄화수소로부터 제거하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 기술은 추가적으로 탄소-풍부 고체들을 연료로 전환시키기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 많은 오일 공급원료를 포함하는 액체 탄화수소는 종종 탄화수소의 사용을 방해하는 금속 및 다른 헤테로원자-함유 화합물뿐만 아니라 유기황 화합물 형태의 황을 제거하기 어렵다. 황은 대기 오염을 야기시킬 수 있고, 석유 처리에서 사용되는 촉매 또는 자동차 배기가스로부터의 탄화수소 및 질소 옥사이드를 제거하도록 설계되는 촉매의 작용을 없앨 수 있다. 해양 벙커유를 포함하는 탄화수소 연료, 예컨대 가솔린, 디젤, 및 연료 오일에서 황의 양을 제한하는 전 세계적인 추세에 있다. 탄화수소 스트림에 함유되는 금속은 또한 표준 및 개선된 하이드로-탈황화 공정을 통한 황의 제거를 위해 전형적으로 이용되는 촉매의 작용을 없앨 수 있으며 그것에 의해 수소는 극단적인 조건 하에서 반응하여 유기황 분자를 함유하는 황을 분해한다.

[0006] 나트륨은 석유계 오일 증류물, 원유, 중유, 역청, 및 셰일 오일을 포함하는, 고-황 탄화수소의 처리에 잠재적으로 효과적인 것으로서 인식되어왔다. 나트륨은 오일 및 그것의 오염물질과 반응하여 나트륨 설파이드 화합물(설파이드, 폴리설파이드 및 하이드로설파이드) 뿐만 아니라 다른 부산물의 형성을 통해 황, 질소, 산소, 및 금속 함량을 극적으로 감소시킬 수 있다. 그러나, 이들 부산물을 처리된 공급원료로부터 제거하는 것은 어려울 수 있다. 부산물이 형성될 수 있는 현탁액 및/또는 에멀션은 종종 표준 분리 기술을 사용하여 완전히 제거될 수 없고, 산업적 규모 상으로 효율적으로 수행하기 어려울 수 있다. 사실상, 나트륨 금속 또는 다른 알칼리 금속을 사용하는 대규모 탈황화는 부분적으로 이러한 문제로 인하여 정기적으로 상업적으로 사용되지 않는다.

발명의 내용

[0007] 본 기술은 알칼리 금속 염을 함유하는 입자를 액체 탄화수소로부터 분리하기 위한 방법을 제공한다. 그러한 혼합물은 그러한 헤테로원자를 함유하는 화합물로 오염되는 액체 탄화수소(예를 들어, 오일 공급원료)로부터 질소, 황, 산소 및 중금속을 제거하기 위한(금속 상태의) 알칼리 금속의 사용에서 기인한다. 방법은 원소 황 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자의 제1 혼합물을 액체 탄화수소 중에서 적어도 150°C의 온도로 가열하여, 응집된 입자를 포함하는 황-처리된 혼합물을 제공하는 단계를 포함한다. 방법은 응집된 입자를 황-처리된 혼합물로부터 분리하여 탈황화된 액체 탄화수소 및 분리된 고체를 제공하는 단계를 더 포함한다. 본 기술은 탈황화된 액체 탄화수소로부터 잔존 알칼리 금속을 제거하고 알칼리 금속의 전기화학적 재생을 위해 분리된 고체를 제조하기 위한 방법을 더 제공한다. 생산된 탈황되고 탈금속화된 액체 탄화수소는 전형적으로 0.5 중량% 미만의 황 및 100 ppm 미만의 알칼리 금속을 갖고, 예를 들어, 추가 처리 없이 벙커유에 대한 오염물질 한계를 충족시킨다. 본 발명은 또한 탄소-풍부 고체를 연료로 전환시키기 위한 방법에 적용 가능하다.

[0008] 전술한 내용은 본 개시의 요약이고 따라서 필요에 따라 상세 내용의 단순화, 일반화, 및 누락을 포함한다. 결과적으로, 당업자는 요약이 단지 예시적이고 어떤 식으로든 제한적인 것으로 의도되지 않는다는 점을 이해할 것이다. 본원에 설명되는 방법의 다른 양태, 특징, 및 이점은 청구항에 의해 정의되는 바와 같이, 본원에 진술되고 첨부 도면과 함께 취해지는 상세한 설명으로부터 명백하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0009] 상기 인용된 기술 및 그 기술의 다른 특징 및 이점이 획득되는 방식이 쉽게 이해되도록 하기 위해, 간략하게 상술된 본 기술의 보다 구체적인 설명은 첨부된 도면에 예시되는 그 특정 구현예를 참조하여 제공될 것이다. 이들 도면은 본 기술의 전형적인 구현예만을 도시하고 따라서 그것의 범위를 제한하는 것으로 고려되지 않는다는 조건하에, 본 기술은 첨부 도면들의 사용을 통해 추가적인 특이성 및 상세로 기술되고 설명될 것이다.

도 1은 알칼리 금속 설파이드를 함유하는 입자를 액체 탄화수소로부터 제거하기 위한 공정 및 잔존 알칼리 금속을 생성물 탄화수소로부터 제거하고 알칼리 금속의 재생을 위해 분리된 고체를 제조하기 위한 선택적 추가 공정뿐만 아니라, 입자 및 액체 탄화수소의 혼합물을 생성하는 알칼리 금속을 사용하여 오일로부터 불순물을 제거하기 위한 공정의 일 예시적 구현예에 대한 공정 흐름도를 도시한다.

도 2는 코크스를 액체 연료로 전환시키면서 동시에 황, 금속 및 다른 헤테로원자를 저감시키거나 제거하기 위한 본 기술의 일 예시적 구현예에 대한 공정 흐름도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 하기 용어들은 아래에 정의된 바와 같이 도처에서 사용된다.

[0011] 본원 및 첨부된 청구항에서 사용되는 바와 같이, 단일의 관사 예컨대 "하나의(a 및 an)" 및 "상기(the)" 그리고 요소를 설명하는 맥락에서(특히 하기 청구항의 맥락에서)의 유사한 지시대상은 본원에서 달리 지시되지 않거나 맥락에 의해 분명히 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 다를 망라하도록 해석된다. 본원에서 값의 범위를 열

거한 것은 본원에서 달리 지시되지 않는 한, 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 지칭하는 약식 방법의 역할을 하도록 의도되며, 각각의 개별 값은 본원에서 개별적으로 인용된 것처럼 본 명세서에 통합된다. 본원에 기술되는 모든 방법은 본원에서 달리 지시되지 않거나 달리 문맥에 의해 명백하게 부인되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공되는 임의의 및 모든 예, 또는 예시적인 언어(예를 들어, "~와 같은(such as)")의 사용은 단지 실시예를 더 양호하게 예시하도록 의도되고 달리 언급되지 않는 청구항의 범위를 제한하지 않는다. 명세서 내의 어떠한 언어도 임의의 비청구된 요소를 필수적으로 나타내는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0012] 본원에서 사용되는 바와 같이, "약(about)"은 당업자에 의해 이해될 것이고 그것이 사용되는 맥락에 따라 어느 정도 달라질 것이다. 당업자에게 명확하지 않은 용어의 사용이 있는 경우, 그것이 사용되는 맥락을 고려하면, "약"은 특정 용어의 최대 $\pm 10\%$ 를 의미할 것이다.

[0013] 본 기술은 액체 탄화수소로부터, 알칼리 금속 설파이드를 포함하는, 알칼리 금속 염을 함유하는 입자를 분리하기 위한 방법을 제공한다. 분리 방법은 액체 탄화수소뿐만 아니라 석유계 오일 증류물, 원유, 중유, 역청, 셰일 오일, 및 정제 중간 스트림(예를 들어, 용매 탈아스팔트화 타르, 증기 크래킹된 타르, 대기 또는 진공 부산물, FCC 슬러리, 비스브레이커 타르, 수소화처리, 수소화분해기 또는 수소화전환 침전물(bottom), 코크스 및 아스팔트)뿐만 아니라, 벙커 오일을 포함하지만 이에 제한되지 않는 액체 탄화수소 내의 탄소-풍부 고체로부터 금속 및 다른 헤테로원자 오염물질을 탈황하거나 달리 제거하기 위한 일련의 방법의 일부로서 이용될 수 있다.

[0014] 황 화합물(들), 및 선택적으로 1개 이상의 질소 화합물, 산소 화합물 및 중금속으로 오염되는 액체 탄화수소는 헤테로원자를 제거하고, 액체 탄화수소 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자의 혼합물을 제공하기 위해 나트륨, 칼륨 또는 리튬(또는 혼합물 또는 이들의 합금)과 같은 (그 금속 상태의) 용융된 알칼리 금속과 탄화수소를 접촉시킴으로써 탈황되고 탈오염될 수 있다. 캡핑제는 전형적으로 황 및 다른 헤테로원자가 알칼리 금속에 의해 추출되었을 때 형성되는 라디칼을 캡핑하기 위해 사용된다. 캡핑제는 수소, C_{1-6} 비환형 알칸, C_{2-6} 비환형 알켄, 황화수소, 암모니아, 또는 이들의 어느 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 접촉 단계는 약 250°C 내지 약 400°C 의 온도에서, 예를 들어 약 250°C , 약 300°C , 약 350°C , 약 400°C 또는 전술한 온도 중 임의의 2개의 온도 사이 및 이를 포함하는 범위에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 접촉은 약 300°C 내지 약 400°C (예를 들어, 350°C)에서 일어난다. 접촉은 약 400 psi 내지 약 1500 psi의 압력에서, 예를 들어, 약 400 psi, 약 500 psi, 약 600 psi, 약 750 psi, 약 1000 psi, 약 1250 psi, 약 1500 psi 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위에서 일어날 수 있다.

[0015] 접촉 단계에서 사용되는 그 금속 상태의 알칼리 금속의 양은 액체 탄화수소의 헤테로원자 오염물질의 수준, 사용되는 온도 및 다른 조건에 따라 변할 것이다. 예를 들어, 1-3 몰 당량의 금속 알칼리 금속 및 1-1.5 몰의 캡핑제(예를 들어, 수소)는 황, 질소 또는 산소 1몰 당 요구될 수 있다. 게다가, 과잉의 금속 알칼리 금속은 반응을 완결 방향으로 유도하기 위해 사용될 수 있으며, 예를 들어, 몰 당량 기준으로 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50% 이상의 초과가 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 사용되는 용융된 알칼리 금속은 나트륨 금속이다. 예를 들어, 본원에 전체적으로 참조로 통합되는, US 8,088,270에 대한, 전기화학적으로 생성된 나트륨을 포함하지만, 이에 제한되지 않는 임의의 적합한 용융된 알칼리 금속의 공급원이 사용될 수 있다.

[0016] 금속 알칼리 금속과 헤테로원자 오염물질의 반응은 액체 탄화수소에서 상대적으로 빠르며, 몇 분, 그렇지 않으면 몇 초 내에 완료된다. 액체 탄화수소 및 금속 알칼리 금속의 조합을 혼합하는 것은 반응을 추가로 가속하고 통상적으로 산업적 규모로 이러한 반응에 대해 사용된다. 그러므로, 일부 구현예에서, 접촉 단계는 1분 내지 약 5분, 약 6분, 약 7분, 약 9분, 약 10분, 약 15분, 또는 약 20분 동안에 수행되거나, 전술한 값 중 임의의 2개의 값 사이 및 이를 포함하는 범위의 시간 동안 수행된다.

[0017] 전술한 탈황화 반응은 액체 탄화수소 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자를 포함하는 혼합물을 생성한다. 입자는 상당히 미세하고(예를 들어, $< 10\ \mu\text{m}$), 특히 액체 탄화수소가 고점도, 예를 들어, 침전물(bottom) 및 연료 오일을 갖는, 이러한 단계에서 표준 분리 기술(예를 들어, 여과 또는 원심분리)에 의해 완전히 제거되지 않을 수 있다. 게다가, 미반응된 금속 알칼리 금속은 그러한 혼합물에 존재할 수 있다. 아래에 설명되는 바와 같은 추가적인 처리는 입자를 분리하고, 탈황화된 액체 탄화수소를 제공하기 위해 요구될 수 있다. 일부 경우에서, 액체 탄화수소가 특히 고점도인 경우, 탄화수소 공급물은 알칼리 금속과의 반응 전에, 예를 들어, 30-60분 동안 $300-450^{\circ}\text{C}$ 에서, 선택적으로 열적으로 사전 처리된다. 그러한 열처리는 액체 탄화수소의 헤테로원자 함량을 감소시킬 수 있어서, 요구되는 알칼리 금속의 양을 감소시키고, 후속 분리 단계를 단순화한다.

[0018] 놀랍게도, 원소 황 및 알칼리 금속 설파이드(예를 들어, 나트륨 설파이드)를 포함하는 입자의 제1 혼합물을 액

체 탄화수소 중에서 적어도 150℃의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 분리 방법은 현재 분리 가능한 응집된 입자를 포함하는 황-처리된 혼합물을 제공한다는 점이 발견되었다. 따라서, 분리 방법은 응집된 입자를 황-처리된 혼합물로부터 분리하여 탈황화된 액체 탄화수소 및 분리된 고체를 제공하는 단계를 더 포함한다.

[0019] 분리 방법은 가열 동안에 제1 혼합물을 혼합하는 단계를 포함한다. 조건들(예를 들어, 혼합이 사용되는지, 온도가 얼마나 높은지 등)에 따라, 제1 혼합물은 더 긴 또는 더 짧은 기간 동안 가열될 수 있다. 일부 구현예에서, 기간은 적어도 15분이다. 다른 것들에서, 제1 혼합물은 약 15분 내지 약 2시간, 예를 들어, 약 15분, 약 30분, 약 45분, 약 1시간, 약 1.25시간, 약 1.5시간, 약 1.75시간, 약 2시간, 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위의 기간 동안 가열된다.

[0020] 분리 방법의 일부 구현예에서, 제1 혼합물은 약 150℃ 내지 약 450℃, 예를 들어, 약 150℃, 약 200℃, 약 250℃, 약 300℃, 약 350℃, 약 400℃, 약 450℃의 온도로, 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위의 온도로 가열된다. 일부 구현예에서, 제1 혼합물은 약 300℃ 내지 약 400℃의 온도로 가열된다.

[0021] 분리 공정이 일어나는 압력은 중요하지 않고 대기압을 포함하는 광범위한 압력에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 압력은 약 15 psi 내지 약 1500 psi, 예를 들어, 약 15 psi, 약 25 psi, 약 50 psi, 약 100 psi, 약 200 psi, 약 300 psi, 약 400 psi, 약 500 psi, 약 750 psi, 약 1000 psi, 약 1250 psi, 약 1500 psi, 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위일 수 있다. 보다 통상적으로, 압력은 약 100 psi 내지 약 400 psi일 수 있다. 분리 공정이 일어나는 용기 내의 가압된 가스는 (우세하게) 수소를 포함하지만, 또한 CO, CO₂, H₂S 및 C₁₋₆ 알칸 및 알켄(예를 들어, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로펜, 부탄, 등) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0022] 알칼리 금속 설파이드에 더하여, 제1 혼합물은 또한 본원에서 "잔존 알칼리 금속"으로 칭하여지는, 그 금속 상태의 알칼리 금속을 포함할 수 있다. 이것은 물 과잉의 금속 알칼리 금속이 액체 탄화수소 및 알칼리 금속 설파이드 입자의 혼합물을 생성하기 위해 사용된 경우 특히 그러하다. 분리 방법의 일부 구현예에서, 제1 혼합물은 알칼리 금속 설파이드 내의 알칼리 금속의 중량에 대해 그 금속 상태의 알칼리 금속을 1-100 중량% 포함한다. 제1 혼합물은 또한 알칼리 금속 이외의 알칼리 금속 옥사이드 및/또는 금속을 포함할 수 있다.

[0023] 첨가될 원소 황(elemental sulfur)의 양은 존재하는 유리 나트륨 원자(즉, 이온성이 아닌, 금속 상태인 것)의 2 당량 당 범위가 황 원자의 약 0.5 당량에서 약 2 당량 또는 심지어 약 3 당량까지 이를 수 있다. 일부 구현예에서, 첨가될 원소 황의 양은 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3.0 당량 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위이다. 일부 구현예에서, 0.8 내지 1.2 당량의 원소 황이 첨가된다. 얼마나 많은 원소 황이 첨가되었는지에 따라, 응집된 입자는 알칼리 금속 설파이드 및/또는 알칼리 금속 하이드로설파이드(예를 들어, 나트륨 설파이드(Na₂S) 또는 나트륨 하이드로설파이드(NaHS))를 포함할 수 있다. 화학양론적 양보다 더 많은 원소 황이 첨가되었을 때(즉, 나트륨 원자의 2 당량 당 황 원자의 1 초과 당량), 나트륨 하이드로설파이드가 기대된 나트륨 폴리설파이드 대신에 형성되기 시작한다는 것이 놀랍게도 발견되었다. 따라서 일부 구현예에서, 알칼리 금속 하이드로설파이드는 우세할 수 있다.

[0024] 분리 방법의 일부 구현예에서, 응집된 입자를 황-처리된 혼합물로부터 분리시키는 단계는 황-처리된 혼합물을 여과, 침강, 또는 원심 분리하여 분리된 고체를 제공하는 단계를 포함한다. 응집된 입자를 황-처리된 혼합물로부터 분리시키는 단계는 황-처리된 혼합물을, 예를 들어, 약 15℃ 내지 약 150℃에서 원심 분리함으로써 편리하게 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 원심 분리는 약 120℃ 내지 약 140℃에서 일어난다.

[0025] 일부 구현예에서, 분리 방법은 분리된 고체 및 유기 액체(분리된 고체 상의 임의의 액체 탄화수소를 용해시키기에 적합함)를 혼합하고 분리된 고체를 유기 액체로부터 분리하여 세정된 고체를 제공하는 단계를 더 포함한다. 톨루엔, 자일렌, 헥산, 디젤(예를 들어, 코커 디젤) 및/또는 추출물(예를 들어, BTX 추출물)을 포함하지만 이에 제한되지 않는, 임의의 적합한 유기 액체가 사용될 수 있다. 잔존 탈황화된 액체 탄화수소를 함유하는 세정액은 재사용을 위한 유기 액체를 회수하기 위해 회수 공정(예를 들어, 증류)으로 보내질 수 있거나 생성물 오일로써 탈황화된 액체 탄화수소와 혼합될 수 있다. 세정된 고체는 재사용을 위한 금속 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨)을 회수하기 위해, 원하는 경우 표준 수단을 사용하여 건조되고 미국 특허 번호 제8,088,270호에 설명되는 바와 같이 전기 분해될 수 있다.

[0026] 분리 방법에서 기인하는 탈황화된 액체 탄화수소는 전형적으로 0.5 중량% 이하의 황을 함유한다. 일부 구현예에서, 탈황화된 액체 탄화수소는 0.4 중량%, 0.3 중량%, 0.2 중량%, 0.1 중량% 또는 심지어 0.05 중량% 이하의 황을 함유한다. 특정 구현예에서, 더 낮은 황 함량 탄화수소와의 블렌딩을 위해 특히 의도된 것들인 경우, 탈

황화된 액체 탄화수소는 0.5 중량% 황보다 약간 더 많은, 예를 들어, 0.6 중량%를 함유한다. 따라서, 일부 구현예에서, 탈황화된 액체 탄화수소는 약 0.05 중량% 내지 약 0.6 중량%를 함유한다. 알칼리 금속 설파이드 및 금속이 액체 탄화수소로부터 분리되었으면, 황 및 금속은 실질적으로 제거되고, 질소는 중간 정도로 제거되며; 또한, 점도 및 밀도 둘 다는 감소된다(API 중력은 증가됨).

[0027] 탈황화된 액체 탄화수소의 성질에 따라, 예를 들어, 1 중량%까지 그리고 때때로 이를 초과하여 잔류하는 상당한 알칼리 금속 함량이 있을 수 있다. 일부 구현예에서, 그러한 잔존 알칼리 금속은 약 400 ppm 내지 약 10,000 ppm, 예를 들어, 약 400, 약 600, 약 800, 약 1,000, 약 1,200, 약 1,400, 약 1,600, 약 2,000, 약 2,500, 약 3,000, 약 4,000, 약 5,000, 약 7,500 또는 심지어 약 10,000 ppm의 수준으로 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위로 존재한다. 알칼리 금속 함량 중 일부는 중금속이 본래 위치를 차지했거나 나프테네이트(naphthenates)와 이온성으로 연관되거나, 또는 금속 상태로 미세하게 분산되거나, 또는 오일의 유기 분자와 여전히 결합되는 황, 산소, 또는 질소와 이온성으로 연관되는 부위에서 이온성으로 연관될 수 있다.

[0028] 잔존 알칼리 금속을 오일로부터 제거하는 것은 알칼리 금속 함량이 대부분의 제품 적용에서 허용되지 않기 때문에 요구되고, 대부분의 다운스트림 정제 방법은 또한 알칼리 금속의 존재에 민감하다. 또한, 상당한 양의 알칼리 금속이 시스템을 나가는 경우, 다량의 메이크업(make-up)이 공정을 유지하기 위해 요구될 것이다.

[0029] 그러므로, 또 다른 양태에서, 본 기술은 염-형성 서브스틴스(substance)를 탈황화된 액체 탄화수소에 첨가하여 제2 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는 탈금속화 방법을 제공하며, 염-형성 서브스틴스에 의해 잔존 알칼리 금속을 알칼리 금속 염으로 전환시킨다. 임의의 적합한 염-형성 서브스틴스는 최종(resulting) 염이 액체 탄화수소로부터 용이하게 제거되는 한 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 염-형성 서브스틴스는 원소 황, 황화수소, 포름산, 아세트산, 프로판산 및 물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 구현예에서, 아세트산은 아세트산나트륨 염을 형성하기 위해 사용되며, 이는 상대적으로 그 고체 형태로 제거하는 것이 용이하다. 전형적으로, 첨가된 염-형성 서브스틴스의 양은 잔존 알칼리 금속의 물량의 약 1 내지 약 4배, 예를 들어, 1, 1.25, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 몰 당량 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위와 동일하다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 양은 약 1 내지 약 2 몰 당량과 동일하다.

[0030] 일부 구현예에서, 염-형성 서브스틴스의 첨가는 적어도 150℃의 온도, 예를 들어, 약 150℃, 약 200℃, 약 250℃, 약 300℃, 약 350℃, 약 400℃, 약 450℃, 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위 내의 온도에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 염-형성 서브스틴스의 첨가는 약 150℃ 내지 약 450℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0031] 특정 구현예에서, 염-형성 서브스틴스의 첨가는 적어도 약 15 psi의 압력에서 수행된다. 일부 구현예에서 염-형성 서브스틴스의 첨가는 약 15 psi, 약 25 psi, 약 50 psi, 약 100 psi, 약 150 psi, 약 200 psi, 약 250 psi, 약 300 psi, 약 400 psi, 약 500 psi, 약 1,000 psi, 약 1,500 psi, 약 2,000 psi, 약 2,500 psi의 압력에서 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위 내의 압력에서 수행된다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 첨가는 약 50 psi 내지 약 2,500 psi에서 수행된다.

[0032] 탈금속화 공정은 알칼리 금속 염을 제2 혼합물로부터 분리시켜 탈황화된 및 탈금속화된 액체 탄화수소를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 알칼리 금속 염을 제2 혼합물로부터 분리시키는 단계는 제2 혼합물을 여과, 침강, 또는 원심 분리하여 알칼리 금속 염을 제거하고 탈황화된 및 탈금속화된 액체 탄화수소를 제공하는 단계를 포함할 수 있다.

[0033] 본 기술의 구현예는 도면을 참조하여 이해될 수 있으며, 유사한 부분은 도처에 걸쳐서 유사한 번호로 지정된다. 본원의 도면에서 일반적으로 설명되고 예시되는 바와 같은, 본 기술의 구성요소는 매우 다양한 상이한 구성으로 배열되고 설계될 수 있다는 점이 쉽게 이해될 것이다. 따라서, 도 1에 표시되는 바와 같은 본 기술의 방법 및 시스템의 구현예의 다음의 더 상세한 설명은 청구된 바와 같은 본 기술의 범위를 한정하도록 의도되는 것이 아니라, 단지 본 기술의 현재 구현예를 나타낸다. 특히, 본 기술은 액체 탄화수소로부터 알칼리 금속 설파이드의 임의의 혼합물을 분리하기 위해 사용될 수 있지만, 도 1은 혼합물이 알칼리 금속과 유기황 화합물로 오염되는 액체 탄화수소의 반응에 의해 생성되는 구현예를 도시한다. 잔존 알칼리 금속을 탈황화된 탄화수소로부터 제거하고 추가 처리를 위한 분리된 알칼리 금속 설파이드를 제조하기 위한 선택적 방법이 또한 설명된다.

[0034] 도 1에 도시된 바와 같이, 오일 공급원료(10)는 선택적 열 교환기(101)를 통해 공급되어 반응기(202)에 들어가기 전에 약 150℃ 내지 약 350℃로 예열될 수 있다. 용융된 상태의 알칼리 금속(12)은 또한 수소 및/또는 탄화수소 예컨대 메탄, 에탄, 천연 가스 등일 수 있는 라디칼 캐핑제(14)와 함께, 반응기에 공급된다. 알칼리 금속

은 전형적으로 나트륨 금속이지만 또한 리튬 금속, 칼륨 금속, 또는 합금 또는 이들 금속 중 임의의 2개 이상을 함유하는 혼합물일 수 있다. 반응기는 더 빠른 반응 동력학을 제공하고 열적 크래킹을 감소 또는 회피하기 위해 전형적으로 150 - 400℃ 사이이지만 더 바람직하게는 300 - 360℃ 사이인, 알칼리 금속의 용융 온도보다 높은 온도 범위에서 배치식으로(batch-wise) 또는 연속적으로 작동될 수 있다. 반응은 전형적으로 500 - 2000 psi의 압력에서 수행된다. 이들 조건들 하에서, 알칼리 금속은 종종 몇 분 단위로(예를 들어, 1-20분) 황 및 다른 헤테로원자 오염물질과 반응하여 알칼리 금속 셀파이드를 포함하는 알칼리 금속 염의 미세 입자를 생성한다. 예를 들어, 미국 특허 제8,088,270호를 참조한다.

[0035]

액체 탄화수소 및 알칼리 금속 염/셀파이드 입자의 최종 혼합물은 라인(15)을 통해 반응기를 나가고 성숙 용기(maturation vessel)(204)로 공급된다. 거기서, 그것은 원소 황과 결합되며, 이는 편리하게 라인(16)을 통해(예를 들어, 130℃-160℃에서) 액체 형태이고(그러나 액체 형태 이도록 요구되지 않음) 15 - 120분의 기간 동안, 전형적으로 혼합하면서, 적어도 약 150℃의 온도로 가열될 수 있다. 보다 전형적으로, 혼합물은 약 300℃ 내지 약 450℃, 또는 일부 구현예에서, 약 300℃ 내지 약 400℃로 가열된다. 반응기(202) 및 용기(204)에서의 공정은 연속적으로 진행되는 것이 바람직하지만, 그들은 공정이 배치식으로 진행된다면 동일한 용기에서 수행될 수 있다. 황-처리된 혼합물은 응집된 입자를 포함하고 라인(17)을 통해 용기(204)를 나가서, 열이 제거되는 선택적 열 교환기(103)로 흘러 들어가고 선택적으로 열 교환기(101)를 통해 액체 탄화수소 공급물로 다시 전달된다. 냉각된 황-처리된 혼합물은(예를 들어, 약 60 - 180℃, 또는 심지어, 약 100 - 140℃에서) 라인(18)을 통해 고체/액체 분리 장치(206)로 공급되며, 이는 전형적으로 원심 분리기를 포함하지만 또한 필터를 포함할 수 있다. 분리된 고체(30)는 추가 처리를 위해 분리 장치를 나간다. 최종 탈황화된 액체 탄화수소는 고체가 없는 또는 실질적으로 없지만 약 400 내지 약 4,000 ppm 이상의 잔존 알칼리 금속을 그것의 금속 형태로 함유할 수 있다.

[0036]

탈황화된 액체 탄화수소는 펌프(105)를 사용하여 라인(19)을 통해 분리 장치(206)로부터 펌핑되고, 존재한다면, 탈황화된 액체 탄화수소를 약 250℃ 내지 약 350℃로 가열하는 선택적 열 교환기(107)로 라인(20)을 통해 보내진다. 거기로부터 탈황화된 액체 탄화수소는 라인(21)을 통해 흐르고 상술된 바와 같이 라인(24)으로부터의 아세트산과 같은 염-형성 서브스텐스와 결합된다. 아세트산 또는 다른 염-형성 서브스텐스 및 잔존 알칼리 금속의 결합은 알칼리 금속 염을 포함하는 추가적인 고체를 형성한다. 이들 고체는 제2 분리 장치(208)(예를 들어, 원심 분리기)에 의해 제거되어 탈황화된 및 탈금속화된 액체 탄화수소 생성물(26) 및 알칼리 금속 염 고체(28)를 산출한다.

[0037]

장치(206)로부터 분리된 고체(30)는 슈트 또는 다른 적당한 수단을 통해 세정 탱크(210)로 수송되며, 거기서, 그들은(상기 정의된 바와 같은) 유기 액체(32) 예컨대 톨루엔, 자일렌, 헥산, 디젤, 축합물 또는 이들의 어느 2종 이상의 조합 또는 세정에 적합한 일부 다른 유기 액체와 혼합된다. 이제, 세정된 고체는 펌프(109)를 사용하여 라인(33)을 통해 세정 탱크 밖으로 그리고 라인(34)을 통해 대부분의 유기 액체(35)가 회수되는 또 다른 고체-액체 분리 장치(212)로 펌핑된다. 회수된 유기 액체가 예를 들어, 디젤이면, 그것은 생성물로서 나중에 판매하기 위해 다른 탈황화된 액체 탄화수소와 함께 저장된다. 회수된 유기 액체가 연료 생성물이 아니면, 그것은 세정액으로서 재사용된다. 세정된 고체는 임의의 잔존 유기물 세정 액체가 건조기(214)에서 제거되는 건조기로 수송된다. 건조 단계에서, 세정된 고체는 예를 들어, 150 - 350℃의 온도로 비-산화성 분위기에서 가열되어 세정 탱크(210)에서 세정액으로서 공정으로 다시 복귀될 수 있는 세정액(38)을 회수한다. 건조기는 패들 건조기, 분무 건조기 또는 간접 연소 킬른(kiln)을 포함하는 임의의 상업적으로 이용 가능한 방법일 수 있을 것이다. 건조 세정된 고체는 예를 들어, 미국 특허 번호 제8,088,270호 또는 제8,747,660호에 설명되는 바와 같이 금속 상태의 알칼리 금속을 회수하기 위해 예를 들어, 전기화학적 처리에 의해 재활용될 준비가 된다.

[0038]

또 다른 양태에서, 본 기술은 또한 탄소-풍부 고체를 연료로 전환시키기 위한 방법을 제공한다. 탄소-풍부 고체는(실온에서) 탄소를 적어도 75 중량% 함유하는 고체이다. 예들은 석유 코크스, 아스팔텐, 및 석탄을 포함한다. 그러한 탄소-풍부 고체는 일반적으로 본 방법에 의한 처리 전에 황을 적어도 0.5 중량% 갖는다. 그러므로, 일 양태에서, 본 기술은 황을 적어도 0.5 중량% 갖는 탄소-풍부 고체의 슬러리 또는 현탁액을 액체 탄화수소에서 용융된 알칼리 금속 및 상기와 같은 캡핑제(수소, C₁₋₆ 비환형 알칸, C₂₋₆ 비환형 알켄, 황화수소, 암모니아, 또는 이들의 어느 2종 이상의 혼합물)로 처리하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 이 방법은 상승된 온도 및 압력에서 수행된다. 방법은 탄소-풍부 고체 중 적어도 일부를 액체 연료(예를 들어, 잔사 연료(residual fuel) 또는 정제 공급원료) 및 알칼리 금속 셀파이드를 포함하는 입자로 전환시킨다. 액체 연료는 개시 고체와 비교하여 감소된 황, 금속 및 헤테로원자 함량, 예를 들어, 0.2 또는 심지어 0.1 중량% 이하의 황을 갖는다. 본 기술의 액체 연료는 액체 상태로 사용되고 연료로서 연소될 수 있는 임의의 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물

을 포함한다. 따라서, 액체 연료는 가솔린, 등유 및 디젤뿐만 아니라, 연료 오일, 잔사 연료 등을 포함한다.

- [0039] 일부 구현예에서, 본 방법은 액체 탄화수소 내의 석유 코크스의 슬러리 또는 현탁액을 상승된 온도 및 압력에서 용융된 알칼리 금속 및 1개 이상의 캡핑제로 처리하여 석유 코크스 중 적어도 일부를 액체 연료 및 액체 탄화수소와 혼합된 무기 고체로 전환시키는 단계를 포함한다.
- [0040] 탄소-풍부 고체, 예를 들어, 석유 코크스는 액체 탄화수소에서 용해되지 않고 따라서 슬러리 또는 현탁액으로 존재한다. 슬러리 또는 현탁액은 예를 들어, 고체 및 액체 탄화수소의 총 질량에 기초하여 1 중량% 내지 20 중량%를 함유할 수 있다. 슬러리/현탁액은 이러한 범위 예컨대 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 20 중량%, 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값 사이 및 이를 포함하는 범위, 예컨대 1-15 중량%, 3-15 중량%, 또는 4 또는 5 중량% - 10 또는 11 중량% 내에서 임의의 적합한 백분율의 탄소-풍부 고체를 포함할 수 있다는 점이 이해될 것이다.
- [0041] 슬러리 또는 현탁액에 사용되는 액체 탄화수소는 양호한 슬러리 또는 현탁액 둘 다를 제공하고 생산된 액체 연료를 용해시키기 위해 선택된다. 따라서, 석유 코크스 또는 다른 탄소-풍부 고체를 유동화시키기에 충분한 밀도를 갖는 중질 탄화수소가, 예를 들어, 실온에서 800 내지 1100 kg/m³의 밀도를 갖는 탄화수소를 포함하여, 사용될 수 있다. 적합한 밀도는 800, 900, 1000, 및 1100 kg/m³ 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위를 포함한다. 적합한 액체 탄화수소는 버진 원유, 역청, 정제 중간체, 예컨대 유체 촉매 분해기 슬러리, 수소화분해기 침전물 또는 진공 잔존물, 세일 오일, 또는 잔사 연료 오일을 포함하고, 본 방법에 의해 생산되는 액체 연료와 동일하거나 상이할 수 있다. 일부 구현예에서, 액체 탄화수소 자체는 그것이 황 및 선택적으로 다른 헤테로원자 예컨대 질소, 산소 및 금속(예를 들어, 바나듐)을 포함하기 때문에 탈황화를 필요로 하는 조성물의 일부일 수 있다.
- [0042] 액체 탄화수소에 현탁시키기 전에, 석유 코크스 또는 다른 탄소-풍부 고체는 입자 크기를 감소시키고 용융된 알칼리 금속과의 반응을 촉진시키기 위해 분말 또는 분진으로 파쇄 및 분쇄된다. 예를 들어 고체는 다수의 입자가 1 mm 이하의 직경을 갖도록 분쇄될 수 있다. 일부 구현예에서 다수의 입자는 크기에서의 범위가 1 μm에서 1 mm까지 이른다.
- [0043] 본 방법에서, 용융된 알칼리 금속은 (즉, 그 금속 상태에서) 코크스(또는 다른 탄소-풍부 고체)와 반응하고 연료로서 사용될 수 있는 액체 탄화수소를 형성하는 것으로 믿어진다. 일부 구현예에서, 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 이들의 합금일 수 있다. 이론에 의해 구속되기를 바라지 않지만, 본 방법 동안에, 알칼리 금속, 예를 들어, 나트륨은 하기 반응에 따라 코크스 및 수소와 반응하는 것으로 믿어진다:
- [0044]
$$R-S-R' + 2Na \rightarrow R \cdot + R' \cdot + Na_2S \quad (\text{식 } 1)$$
- [0045]
$$R \cdot + R' \cdot + H_2 \rightarrow R-H + R'-H \quad (\text{식 } 2)$$
- [0046] 이들 화학식에서, R 및 R'은 코크스에서 발견되는 탄소 풍부 유기 구성성분을 나타내며, 각각은 황 원자에 공유 결합된다. 나트륨은 산화되어, 전자를 탄소 풍부 유기 구성성분 R 및 R'에 주어 반응성 라디칼을 형성하는 것으로 믿어진다. 이들 라디칼은 캡핑제 예컨대 수소(즉, H₂)와 반응하여 탄소-풍부 탄화수소 분자 R-H 및 R'-H를 형성할 수 있다. 신규한 분자 R-H 및 R'-H는 더 짧고, 최초 분자 R-S-R'보다 더 낮은 비중을 갖고 이제는 탄화수소 액체로의 용해에 적합하며, 따라서 최종 액상의 질량 및 용적을 증가시킨다. 고상은 나트륨 설파이드 및 용액에 들어가지 않는 임의의 코크스를 포함하는 무기 구성성분을 포함할 뿐만 아니라 다른 무기 구성성분 예컨대 금속, 알칼리 옥사이드 및 하이드록사이드, 및 질화물을 포함한다. 고체는 원심분리, 여과 또는 중량측정 침강(gravimetric settling)을 포함하는 많은 방법들 중 하나에 의해 액체로부터 분리될 수 있다.
- [0047] 탄소-풍부 고체 예컨대 석유 코크스를 연료로 전환시키기 위한 반응 조건은 액체 탄화수소 단독의 탈황화를 위한 동일한 범위 내에 있고 상술되어 있다. 예를 들어, 라디칼 캡핑제는 수소, 메탄 또는 액체 탄화수소의 탈황화를 위해 상술된 바와 같은 다른 제제들(agents)일 수 있다. 마찬가지로, 전환 반응은 상술된 탈황화 반응과 동일한 범위의 상승된 압력 및 온도에서 진행된다.
- [0048] 본 방법을 이용하여, 탄소-풍부 고체의 상당한 부분은 액체 연료 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자로 전환된다. 예를 들어, 액체 연료 및 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자로 전환되는 석유 코크스의 부분은 적어도 20 중량%일 수 있다. 일부 구현예에서, 전환되는 부분은 적어도 20, 30, 40, 또는 50 중량% 또는 전술한 값 중 임의의 2개의 값들 사이 및 이를 포함하는 범위, 예를 들어, 20-50 중량%이다.

- [0049] 알칼리 금속 및 캡핑제와의 반응 후에, 알칼리-금속 처리된 슬러리는 탄소-풍부 고체의 미반응된 입자뿐만 아니라, 알칼리 금속 염을 포함하는 입자를 함유할 수 있다. 이들 입자는 본원에서 설명되는 동일한 원소 황 공정을 사용하여 액체 탄화수소/연료 혼합물로부터 분리될 수 있다. 게다가, 황-처리된 액체 탄화수소 및 분리된 고체를 처리하기 위한 본원에 설명되는 임의의 후속 공정이 또한 이용될 수 있다. 대안적으로, 알칼리 금속 설파이드-함유 고체 형태의 분리를 돕기 위해, 연료 슬러리, 물 또는 황화수소는 본원에 설명되는 동일한 온도 및 압력에서 혼합하면서, 황 대신에 사용될 수 있다. 양호한 사례에서, 미국 특허 번호 제9,688,920호(본원에 참조로 통합됨)의 분리 방법이 사용될 수 있다.
- [0050] 본 기술의 방법은 알칼리 금속 설파이드를 포함하는 입자 및 임의의 잔류 탄소-풍부 고체(예를 들어, 석유 코크스)를 액체 탄화수소 및 액체 연료의 혼합물로부터 분리시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 액체 탄화수소 및 입자의 제1 혼합물에 대해 상술된 동일한 기술이 또한 이러한 양태에 대해서도 사용될 수 있다.
- [0051] 당업자는 추가적인 가열기 및 냉각기가 오일 또는 슬러리를 적절한 공정 작동 온도로 가열 또는 냉각하기 위해 또는 공정에서 생성되는 열을 보다 쉽게 회수하기 위해 다양한 용기들과 반응기 사이에 위치될 수 있다는 점을 이해할 것이다.
- [0052] 도 2는 본 방법의 일 예시적 구현예를 도시한다. 미세하게 분쇄된(예를 들어, 1 μm 와 1 mm 사이의 다수의 입자) 석유 코크스(40)는 액체 탄화수소의 스트림, 예를 들어, 오일 공급원료(10)에 첨가된다. 최종 슬러리 또는 현탁액은 그것이 상승된 온도 및 압력에서 알칼리 금속(12)(예를 들어, 금속 나트륨) 및 라디칼 캡핑제(14), 예컨대 수소 가스, 메탄 및/또는 다른 탄화수소, 황화수소, 또는 암모니아, (또는 임의의 2개 이상의 혼합물)과 결합되는 반응기(202)에 공급된다. 반응 조건 하에서, 알칼리 금속은 용융된 상태이다. 반응물은 액체 연료로의 코크스의 전환이 일어나고 헤테로원자(예컨대 황 및 질소) 및 다른 중금속이 액체 탄화수소 공급원료(10) 및 코크스(40)로부터 제거되는 것을 허용하기 위해 일정한 기간 동안(예를 들어, 5-60분) 혼합기(306)에 의해 반응기에서 혼합된다. 생성물, 탈황화된 공급원료의 혼합물, 액체 연료 및 무기 고체 예컨대 알칼리 금속 설파이드, 질화물, 중금속 및 미반응된 코크스는 성숙 용기(204)로 보내지고, 여기서, 혼합물은 도 1에 대해 상술된 바와 같이 원소 황(16)으로 처리된다. (선택 냉각된) 황-처리된 혼합물은 고체/액체 분리 장치(206)로 공급되며, 이는 전형적으로 원심 분리기를 포함하지만 또한 필터를 포함할 수 있다. 분리된 고체(30)는 추가 처리를 위해 분리 장치를 나가고, 석유 코크스로부터 생산되는 액체 연료를 함유하는 업그레이드된 오일 공급원료(39)는 도 1에 대해 상술된 바와 같이 더 처리될 수 있다. 고체(30)는 예를 들어, 알칼리 금속 설파이드, 알칼리 금속 질화물, 중금속, 및 미반응된 잔존 코크스를 포함할 수 있다. 고체(110)는 또한 알칼리 금속을 재생하기 위해 도 1에 대해 설명된 바와 같이 더 처리될 수 있다.
- [0053] 실시예
- [0054] 실시예 1 - 나트륨과의 탈황화 다음에 황 처리 및 고체 분리가 이어짐
- [0055] 진공 잔류 오일 공급원료는 처리된 오일 및 나트륨 설파이드를 포함하는 미세 입자의 혼합물을 산출하기 위해 하기 조건 하에서 본질적으로 도 1에 도시된 바와 같은 연속 시스템을 사용하여 파일릿 플랜트에서 나트륨 금속으로 처리되었다.
- [0056] 오일 공급 속도: 66 kg/h
- [0057] 나트륨 공급 속도: 2.1 kg/h
- [0058] 수소 공급 속도: 250 g/h
- [0059] 반응 온도: 352°C
- [0060] 반응 압력: 1425 psi
- [0061] 오일 및 미세 입자의 혼합물의 분취액(Aliquot)은 하기 배치 조건(표 1) 하에서 원소 황과 혼합되었다. 오일에 잔류하는 황의 양이 측정되었다.

표 1

시험	첨가된 오일 (g)	첨가된 황 (g)	온도 (°C)	압력 (psi)	대기 시간 (분)	중량% 황
1A	200.3	0.678	350	300-350	60	0.17
1B	199.9	2.861	350	300-350	60	0.18
1C	200	5.06	350	300-350	60	0.21
1D	200.1	8.371	350	300-350	60	0.54

[0062]

[0063] 실시예 2 - 나트륨과의 연속적 탈황화 다음에 연속적 황 처리 및 고체 분리가 이어짐

[0064] 진공 잔류 오일 공급원료는 처리된 오일 및 나트륨 설파이드를 포함하는 미세 입자의 혼합물을 산출하기 위해 하기 4개의 시험 조건 하에서 본질적으로 도 1에 도시된 바와 같은 연속 시스템을 사용하여 파일럿 플랜트에서 나트륨 금속으로 처리되었다.

표 2

시험	오일 공급 속도 (kg/h)	나트륨 공급 속도 (g/min)	수소 공급 속도 (g/h)	반응 온도 (°C)	반응 압력 (psi)
2A	65.8	35	250	378	750
2B	65.8	36	250	378	750
2C	65.7	35	250	350	750
2D	65.9	35	279	358	750

[0065]

[0066] 시험 2A 내지 2D는 나트륨-반응된 오일 공급원료 및 도 1 및 아래 표 3에 표시된 시험 3A 내지 3D의 조건에 따라 본 분리 방법을 사용하여 파일럿 플랜트에서 연속 방식으로 처리된 나트륨 설파이드를 함유하는 입자의 4개의 혼합물을 제공하였다. 황의 양은 탈황화된 액체 탄화수소에서 측정되었다.

표 3

조건	황 공급 속도 (g/min)	온도 (°C)	압력 (psi)	대기 시간 (분)	중량% 황
3A	12.2	343	280	70	0.37
3B	35	350	300	70	0.4
3C	45	346	300	70	0.45
3D	10	350	300	70	0.48

[0067]

[0068] 실시예 3 - 잔존 나트륨을 탈황화된 액체 탄화수소로부터 제거.

[0069] 실시예 2의 절차에 따라 탈황화 및 고체의 분리 후에, 탈황화된 액체 탄화수소는 도 1의 공정에 따라 그리고 하기 표 4에 표시된 조건 하에서 아세트산 및 아세트산나트륨의 혼합물로 처리되었다.

표 4

시험*	초기 [Na] (ppm)	아세트산/Na 비	온도 (°C)	시간 (분)	최종 [Na] (ppm)
4A (배치)	1500	1.0	350	30	72
4B	530	2.3	323	55	82
4C	530	6.4	313	5	72
4D	530	6.4	245	5	64
4E	530	6.4	267	55	11

*표시된 바와 같은 것을 제외한 연속 조건

[0070]

[0071] 실시예 4 - 석유 코크스의 탈황화

[0072] 10 그램의 석유 코크스는 90 그램의 잔사 연료 오일과 혼합되었고, 80°C로 가열되었고, 그 다음, 동일한 온도에서 원심 분리되었다. 석유 코크스 고체는 잔사 연료 오일로부터 분리되었다. 석유 코크스 및 잔사 연료는 아래 표 5에 표시되는 조성물을 가졌다.

표 5

서브스텐스	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
석유 코크스	82.05	3.56	1.84	5.97	502	176
잔사 연료 오일	85.9	10.87	0.50	1.50	89	37

[0073]

[0074] 실시예 5:

[0075] 석유 코크스와 실시예 4로부터의 밸런스(balance) 잔사 연료 오일의 5 중량 % 혼합물이 제조되었다. 700 그램은 가스 유도 임펠러 및 냉각 루프를 갖는 1.8L Parr 반응기로 배치되었다. 반응기는 수소로 퍼지되었다. 퍼지 후에, 샘플은 358°C의 작동 온도 및 1514 psig의 압력으로 가열되었다. 22.71 그램의 용융된 나트륨은 전자기 펌프를 사용하여 반응기로 펌핑되었다. 수소 압력은 흐름을 유지하면서 수소를 시스템으로 펌핑함으로써 유지되었다. 진행이 끝나면, 반응기 내용물은 냉각되도록 허용되었다. 가스는 느리게 방출되었다. 가스의 유량은 유량계를 사용하여 측정되었고 Agilent Technologies Gas Chromatograph, Model 7890A를 사용하여 분석되었다. 반응기 내용물은 액체로부터 고체를 분리하기 위해 원심 분리되었고 그 다음, 고체는 부착된 액체를 제거하기 위해 톨루엔으로 린스되었다. 톨루엔 린스는 회전식 증발기를 사용하여 증발 제거되었고 잔류 액체는 원심 분리기로부터의 액체에 결합되었다. 고체는 펜탄으로 다시 린스되었다. 펜탄은 회전식 증발기를 사용하여 증발 제거되었고 잔류 액체는 원심 분리기로부터의 액체와 조합되었다. 고체 및 액체는 원래 샘플과 동일한 방식으로 특징화되었고 질량 밸런스(mass balance)는 액체 수율을 결정하기 위해 계산되었다. 최종 액체는 하기 표 6에 표시되는 조성물을 가졌다.

표 6

서브스텐스	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
공급 혼합물	85.71	10.50	0.57	1.72	109.5	44.1
액체 생성물	86.14	11.10	0.50	0.26	1.0	7.0

[0076]

[0077] 수소 소비는 14.7 표준 리터였다. 액체 수율은 94.8 중량%였다. 황은 소량의 질소뿐만 아니라 실질적으로 제거되었다. 거의 6% 황을 함유하는, 충전된 35 그램의 코크스 중, 대략 11.3 그램은 생성물이 단지 0.26% 황인 생성물 액체로 들어갔다. 따라서, 코크스의 황 부분을 배제하면, 33 그램이 충전되었다. 따라서, 대략 34 중량%의 고체 코크스가 액상 연료 생성물에 유입되었다. 초기 잔사 연료는 994 kg/m³의 비중을 가졌던 반면 탈황화된 생성물은 코크스 추가로 인하여 980 kg/m³이었다. 잔류물로 간주되는 물질의 부분은 표 7에 표시된 바와 같았다.

표 7

서브스텐스	524C 이상의 분획 비등
석유 코크스	100%
잔사 연료	63.1%
처리된 혼합물 생성물	53.8%

[0078]

[0079] 실시예 6:

[0080] 실시예 5는 5 중량% 석유 코크스가 아닌 것을 제외하고 반복되었고, 10 중량 % 코크스가 제조되었고 그 다음, 21.07 그램의 나트륨만이 첨가되었고 작동 압력이 1499 psig로 약간 더 낮아진 것을 제외하고 동일한 방식으로 조작되었다. 최종 액체는 표 7에 표시된 조성물을 가졌다.

표 7

서브스텐스	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
공급 혼합물	85.52	10.14	0.63	1.95	109.5	44.1
액체 생성물	87.06	10.92	0.52	0.17	2.3	5.4

[0081]

[0082] 수소 소비는 17.1 표준 리터였다. 액체 수율은 85.45 중량%였다. 황은 소량의 질소뿐만 아니라 실질적으로 제거되었다. 거의 6% 황을 함유하는, 충전된 70 그램의 코크스 중, 대략 19.4 그램은 생성물이 단지 0.17% 황인 생성물 액체로 들어갔다. 따라서, 코크스의 황 부분을 배제하면, 65.9 그램이 충전되었다. 따라서, 대략 29%의 고체 코크스가 액상 연료 생성물에 유입되었다. 초기 잔사 연료는 994 kg/m³의 비중을 가졌던 반면 탈황화된 생성물은 코크스 추가로 인하여 984 kg/m³이었다.

[0083] 탈황화된 생성물의 비중에 기초하여, 최종 연료는 여전히 잔사 연료이지만 이제, 그것은 매우 큰 수요가 있을 수 있는 황 사양을 충족시키고 개시 물질, 특히 코크스가 생성물의 가격보다 상당히 아래로 가격이 결정되는 반면 증류물과 유사한 가격을 요구할 것이다.

[0084] 고체는 처리되고 Gordon 등의 미국 특허 번호 제8,088,270호의 절차에 따라 나트륨을 재생시킬 수 있으므로 그것은 공정으로 재순환될 수 있다.

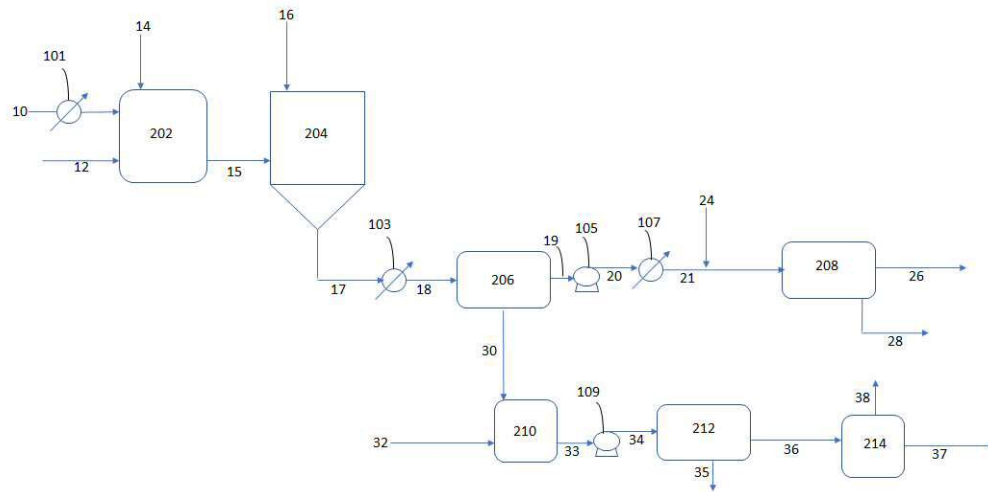
[0085] 물론, 탄소에 풍부한 유기 분자를 용해시킬 수 있는 다른 탄화수소 액체가 선택된 것 이외에 이용될 수 있었을 것이다. 예를 들어, 용해성 액체가 이미 저유황 함량을 가지면, 이때, 더 적은 나트륨이 반응에 첨가될 수 있었을 것이고 더 적은 수소 기증(hydrogen donation)이 요구될 수 있을 것이다. 5% 코크스가 첨가된 때, 34%의 탈황화된 코크스가 액상으로 들어가는 반면에 10% 코크스가 첨가된 때 29%의 탈황화된 코크스만이 액상으로 들어갔다는 점이 주목될 수 있다. 그러나, 코크스가 극도로 낮은 값을 갖고 생성물이 증류물과 유사한 가격으로 책정되면, 이때, 액상으로 들어가는 더 적은 부분을 수용하는 것이 더 바람직할 수 있다. 반대로, 코크스의 더 적은 상대적 양을 추가하면, 액상으로 들어가는 부분이 더 클 것으로 예상된다. 또한, 다른 액체는 처리된 코크스의 용해도를 증가시키는 것에 도움을 줄 수 있다. 예를 들어, 아스팔텐은 톨루엔에서 가용성이다. 특정 탄화수소를 첨가하는 것은 용융된 나트륨 처리된 석유 코크스의 용해도를 증가시키는 것에 도움을 줄 수 있고 본 발명의 범위의 일부이다.

[0086] 균등물

- [0087] 특정 구현예가 예시되고 설명되었지만, 당업자는 전술한 명세서를 판독한 후, 본원에 진술된 바와 같은 본 기술의 방법 및 그 생성물에 대한 변형, 균등물의 치환 및 다른 유형의 변경에 영향을 미칠 수 있다. 상술된 각각의 양태 및 구현예는 또한 그것과 함께 다른 양태 및 구현예 중 임의의 또는 모두와 관련하여 개시된 바와 같은 그러한 변형 및 양태를 포함하거나 이와 함께 통합할 수 있다.
- [0088] 본 기술은 또한 본원에 설명되는 특정한 양태의 관점에 제한되지 않으며, 이는 본 기술의 개별 양태의 단일 예시로서 의도된다. 본 기술의 많은 수정 및 변형은 당업자에게 분명한 바와 같이, 그것의 사상 및 범위로부터 벗어나는 것 없이 이루어질 수 있다. 본 기술의 범위 내의 기능적으로 균등한 방법은 본원에 열거된 것에 더하여, 전술한 설명으로부터 당업자에게 분명할 것이다. 그러한 수정 및 변형은 첨부된 청구항의 범위 내에 있도록 의도된다. 이러한 본 기술은 특정 방법, 공급원료, 조성물, 또는 조건들에 제한되지 않으며, 이는 물론, 변할 수 있다는 점이 이해되어야 한다. 또한, 본원에 사용되는 용어는 특정 양태만을 설명하기 위한 목적이고, 제한적인 것으로 의도되지 않는다는 점이 이해되어야 한다. 따라서, 명세서는 첨부된 청구항, 그 내의 정의 및 그 임의의 균등물에 의해서만 지시되는 본 기술의 폭, 범위 및 정신을 갖는 예시적인 것으로서 간주된다는 점이 주목되어야 한다.
- [0089] 본원에서 예시적으로 설명되는 구현예는 본원에 구체적으로 개시되지 않은, 임의의 요소 또는 요소들, 제한 또는 제한들의 부재에서 적합하게 실시될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 용어들 "포함하는(comprising)", "구비하는(including)", "함유하는(containing)" 등은 광범위하고 비제한적으로 해석되어야 할 것이다. 추가적으로, 본원에 이용되는 용어들 및 표현들은 제한이 아닌 설명의 관점에서 사용되었고, 도시되고 설명되는 특징 또는 그 부분의 임의의 균등물을 배제하는 그러한 용어들 및 표현들의 사용으로서의 의도는 없지만, 다양한 변형이 청구된 기술의 범위 내에서 가능하다는 점이 인식되어야 한다. 추가적으로, 어구 "~으로 본질적으로 구성되는(consisting essentially of)" 은 구체적으로 인용되는 그러한 요소 및 청구된 기술의 기본적인이고 신규한 특성에 물질적으로 영향을 미치지 않는 그러한 추가적인 요소를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 어구 "~으로 구성되는(consisting of)"은 명시되지 않은 임의의 요소를 배제한다.
- [0090] 게다가, 본 개시의 특징 또는 양태가 마쿠쉬(Markush) 그룹의 관점에서 설명되는 경우, 당업자는 본 개시가 또한 그것에 의해 마쿠쉬 그룹의 임의의 개별 멤버 및 하위그룹의 멤버들의 관점에서 설명된다는 점을 인식할 것이다. 일반적인 개시 내용에 속하는 더 좁은 종 및 아속 그룹화 각각은 또한 본 발명의 일부를 형성한다. 이것은 삭제된 재료가 본원에서 구체적으로 인용되는지 여부에 관계없이, 단서 또는 네가티브 한정어 속(genus)으로부터 임의의 요지를 제거한 채 본 발명의 일반적인 설명을 포함한다.
- [0091] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 임의의 및 모든 목적을 위해, 특히 서면 설명을 제공하는 관점에서, 본원에 개시되는 모든 범위는 또한 임의의 및 모든 가능한 하위범위 및 그 하위범위의 조합을 망라한다. 임의의 열거된 범위는 동일한 범위를 충분히 설명하고 이를 적어도 동등한 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/10 등으로 세분화될 수 있도록 함으로써 쉽게 인식될 수 있다. 비제한적인 예로서, 본원에 논의되는 각각의 범위는 하위 1/3, 중앙 1/3 및 상위 1/3 등으로 쉽게 세분화될 수 있다. 또한, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 모든 언어 예컨대 "~까지(up to)", "적어도(at least)", "~보다 더 큰(greater than)", "미만(less than)" 등은 인용되는 번호를 포함하고 상기 논의된 바와 같은 하위범위로 후속적으로 세분화될 수 있는 범위를 지칭한다. 마지막으로, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 범위는 각각의 개별 멤버를 포함한다.
- [0092] 본 원에 지칭되는 모든 공보, 특허 출원, 발행된 특허, 및 다른 문서(예를 들어, 저널, 기사 및/또는 교과서)는 각각의 개별 공보, 특허 출원, 발행된 특허, 또는 다른 문서가 전체적으로 참고로 편입되도록 구체적으로 그리고 개별적으로 표시된 바와 같이 본원에 참고로 통합된다. 참고로 통합되는 텍스트에 포함되는 정의는 그들이 본 개시의 정의와 모순되는 범위까지 배제된다.
- [0093] 다른 구현예는 그러한 청구항이 자격이 부여되는 균등물의 전체 범위와 함께, 하기 청구항에 진술된다.

도면

도면1



도면2

