



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월03일
 (11) 등록번호 10-1995703
 (24) 등록일자 2019년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C10G 53/06 (2006.01) C10G 21/16 (2006.01)
 C10G 21/20 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C10G 53/06 (2013.01)
 C10G 21/16 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7034014
 (22) 출원일자(국제) 2015년05월18일
 심사청구일자 2018년08월03일
 (85) 번역문제출일자 2016년12월05일
 (65) 공개번호 10-2017-0018824
 (43) 공개일자 2017년02월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/031327
 (87) 국제공개번호 WO 2015/191244
 국제공개일자 2015년12월17일
 (30) 우선권주장
 14/300,709 2014년06월10일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US4778591 A
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 사우디 아라비아 오일 컴퍼니
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
 (72) 발명자
 유수프 자키
 사우디 아라비아 31311 다란 노스 파크 1
 발레스테로스 알베르토 로자노
 사우디 아라비아 31311 다란 노스 파크 1
 (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

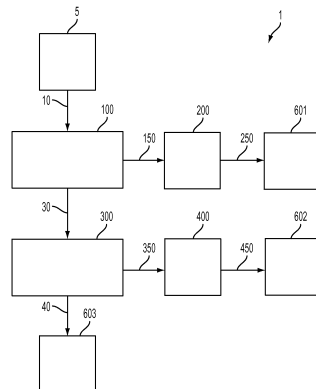
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **다핵 방향족 탄화수소, 헤테로사이클릭 화합물, 및 유기금속 화합물을 탄화수소 공급원료로부터 분리 및 추출하는 통합 시스템 및 방법**

(57) 요약

헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 및 다핵 방향족 탄화수소를 탄화수소 공급원료 예컨대 원유 또는 조분획로부터 추출하는 방법이 제공된다. 상기 헤테로사이클릭 화합물 및 유기금속 화합물은 하나 이상의 연속적인 추출을 통해 상기 탄화수소 공급원료로부터 제거되어 제1 라피네이트를 형성한다. 상기 추출은 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 함유하는 제1 용매계를 사용한다. 상기 다핵 방향족 탄화수소 비양성자성 용매 예컨대 NMP, DMSO, 방향족화합물, 또는 이들의 조합을 함유하는 제2 용매계를 사용하여 상기 제1 라피네이트로부터 제거된다. 상기 추출된 화합물은 화학적으로 온전한 채로 있고, 추가 적용을 위해 분획화될 수 있다. 감소된 수준의 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 갖는 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법이 추가로 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C10G 21/20 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
US6187175 B1
US2541458 A
US20110049016 A1
US20120279902 A1
EP2338955 A1
US5120900 A

명세서

청구범위

청구항 1

감소된 수준의 헤테로원자 화합물 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 갖는 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법으로서, 하기의 단계들을 포함하는 방법:

165 °C 내지 430 °C의 비점 범위를 갖는 원유 분획을 함유하는 탄화수소 공급원료를 제공하는 단계로서, 상기 원유 분획은 헤테로원자 화합물 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 포함하는 단계;

헤테로원자 추출 시스템의 적어도 하나의 추출 용기에서 상기 탄화수소 공급원료로부터의 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 부분을 동조가능 용매로 추출하여 헤테로원자 화합물을 함유하는 적어도 하나의 헤테로원자-화합물 풍부 스트림 및 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 동조가능 용매는 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 포함하고, 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 부분을 상기 탄화수소 공급원료로부터 추출하는 단계는 하기를 포함하는, 단계:

상기 탄화수소 공급원료로부터 제1 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제1 부분을 추출하여 제1 헤테로원자 화합물 풍부 스트림 및 제1 헤테로원자 화합물 결핍 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 헤테로원자 화합물의 제1 부분은 제1 압력에서 작동되는 상기 헤테로원자 추출시스템의 제1 추출 용기에서 추출되고, 상기 제1 헤테로원자 화합물 풍부 스트림은 상기 동조가능 용매를 함유하는 단계;

상기 제1 헤테로원자 화합물 결핍 스트림으로부터 상기 제1 극성보다 더 낮은 제2 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분을 추출하여 제2 헤테로원자 화합물 풍부 스트림 및 제2 헤테로원자 화합물 결핍 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분은, 상기 헤테로원자 화합물의 제1 부분의 추출 후에, 상기 제1 압력보다 더 높은 제2 압력에서 작동되는 상기 헤테로원자 추출 시스템의 제2 추출 용기에서 추출되고, 상기 제2 헤테로원자 화합물 풍부 스트림이 상기 동조가능 용매를 함유하는 단계; 및

상기 제2 헤테로원자 화합물 결핍 스트림으로부터 상기 제2 극성보다 더 낮은 제3 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제3 부분을 추출하여 상기 헤테로원자-화합물 결핍 스트림 및 제3 헤테로원자 화합물 풍부 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 부분은, 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분의 추출 후에, 상기 제2 압력보다 더 큰 제3 압력에서 작동되는 상기 헤테로원자 추출 시스템의 제3 추출 용기에서 추출되고, 상기 제3 헤테로원자 화합물 풍부 스트림이 상기 동조가능 용매를 함유하는 단계; 및

상기 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로부터의 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 용매계로 추출하여 탄화수소 라피네이트를 형성하는 단계로서, 상기 용매계는 비양성자성 용매를 포함하는 단계.

청구항 2

헤테로원자 화합물 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 헤테로원자 화합물 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료로부터 추출하는 방법으로서, 하기의 단계들을 포함하는, 방법:

상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 포함하는 수성 용매로 추출하는 단계로서, 상기 수성 용매의 온도는 이산화탄소의 임계 온도 초과 내지 150 °C이고, 상기 탄화수소 공급원료로부터의 상기 헤테로원자 화합물의 각 표적화된 부분의 추출은 하기를 포함하는, 단계:

추출 용기에 별도로 또는 혼합물로서 하기를 공급하는 단계로서:

상기 탄화수소 공급원료 또는 상기 탄화수소 공급원료로부터 유출된 공급물 스트림; 및

상기 수성 용매,

이로써 추출 용기 중 상기 탄화수소 공급원료 또는 상기 공급물 스트림과 상기 수성 용매와의 조합은 추출 혼합물을 형성하는 단계;

상기 수성 용매를 동조하여 상기 추출 혼합물 중 헤테로원자 화합물의 표적화된 부분을 갖는 용매 복합체를 선택적으로 형성하고, 이로써 상기 추출 혼합물은 적어도 헤테로원자-화합물 풍부 상 및 헤테로원자-화합물 결핍 상으로 분리되고, 상기 헤테로원자-화합물 풍부 상은 상기 수성 용매를 함유하는 단계;

상기 추출 용기로부터의 헤테로원자-화합물 결핍 상을 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로서 제거하는 단계;

상기 추출 용기로부터의 상기 헤테로원자-화합물 풍부 상을 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로서 제거하는 단계; 및

임의로, 상기 추출 용기로부터의 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 상기 탄화수소 공급원료로부터 유도된 공급물 스트림으로서 상기 공급물 스트림으로부터의 헤테로원자 화합물의 추가의 표적화된 부분의 추출용 추가의 추출 용기로 이동시키는 단계;

상기 헤테로원자 화합물의 모든 표적화된 부분은 상기 탄화수소 공급원료로부터 추출된 후에, 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 다핵 방향족 탄화수소(PAH) 추출기로 이동시키는 단계; 및

상기 PAH 추출기에서 비양성자성 용매를 포함하는 용매계로 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 상기 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로부터 추출하는 단계.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 추출하는 단계는 하기를 포함하는, 방법:

제1 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제1 표적화된 부분을 제1 압력에서 작동되는 제1 추출 용기에서 추출하는 단계;

상기 제1 부분의 추출 후에, 제2 추출 용기에서 상기 헤테로원자 화합물의 제2 표적화된 부분을 추출하는 단계로서, 상기 제2 추출 용기는 제1 압력보다 더 큰 제2 압력에서 작동되고, 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분은 제1 극성보다 더 낮은 제2 극성을 갖는 단계; 및

상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분의 추출 후에, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 표적화된 부분을 제3 추출 용기에서 추출하는 단계로서, 상기 제3 추출 용기는 상기 제2 압력보다 더 큰 제3 압력에서 작동되고, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 부분은 제2 극성보다 더 낮은 제3 극성을 갖는 단계.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 추출하는 단계는 상기 탄화수소 공급원료로부터의 상기 헤테로원자 화합물의 하나의 표적화된 부분을 추출하는 단계를 포함하고, 상기 헤테로원자 화합물의 하나의 표적화된 부분은 상기 탄화수소 공급원료에 존재하는 헤테로원자 화합물의 90중량% 초과를 포함하는, 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 하기를 추가로 포함하는, 방법:

상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로부터 추출하는 단계로서, 여기서 상기 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림은 상기 탄화수소 공급원료로부터의 상기 헤테로원자 화합물의 하나의 표적화된 부분의 추출 동안에 형성된 헤테로원자-화합물 풍부 스트림인 단계.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 상기 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로부터 추출하는 단계는 하기를 포함하는, 방법:

제1 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제1 표적화된 부분을 제1 압력에서 작동되는 제1 추출 용기에서 추출하는 단계;

상기 제1 부분의 추출 후에, 제2 추출 용기에서 상기 헤테로원자 화합물의 제2 표적화된 부분을 추출하는 단계로서, 상기 제2 추출 용기는 제1 압력보다 더 큰 제2 압력에서 작동되고, 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분은 제1 극성보다 더 낮은 제2 극성을 갖는 단계; 및

상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분의 추출 후에, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 표적화된 부분을 제3 추출 용기에서 추출하는 단계로서, 상기 제3 추출 용기는 상기 제1 압력 및 상기 제2 압력보다 더 큰 제3 압력에서 작동되고, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 부분은 상기 제1 극성보다 더 낮은 제3 극성을 갖는 단계.

청구항 7

청구항 5에 있어서, 상기 헤테로원자 화합물의 각 표적화된 부분을 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로부터 추출하는 단계는 추가로 하기를 포함하는, 방법:

헤테로원자-화합물 풍부 상을 각 이젝터 용기로 이동시키는 단계;

상기 이젝터 용기를 감압하여 상기 수성 용매 중 상기 헤테로원자 화합물의 용해도를 감소시키고 헤테로원자 화합물의 혼합물을 상기 수성 용매로부터 꺼내는 단계; 및

상기 헤테로원자 화합물의 혼합물을 상기 수성 용매로부터 분리하여 헤테로원자-화합물 회수 스트림을 형성하는 단계.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 하기의 단계들을 추가로 포함하는, 방법:

상기 헤테로원자-화합물 회수 스트림을 헤테로원자-화합물 분별기로 이동시키는 단계;

상기 분별기에서 상기 헤테로원자-화합물 회수 스트림 중 상기 헤테로원자 화합물의 혼합물을 다중 헤테로원자-화합물 용질 분획으로 분리하는 단계; 및

헤테로원자 화합물을 상기 헤테로원자-화합물 용질 분획으로부터 회수하는 단계.

청구항 9

청구항 2에 있어서, 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소의 추출 단계는 하기를 포함하는, 방법:

상기 PAH 추출기에서 상기 헤테로원자-화합물 결핍 상을 용매계와 조합시키고, 이로써 상기 헤테로원자-화합물 결핍 상은 PAH-풍부 상 및 PAH-결핍 상으로 분리되는 단계로서, 상기 PAH-풍부 상은 다핵 방향족 탄화수소의 혼합물을 포함하는, 단계;

상기 PAH 추출기로부터 PAH-풍부 상을 PAH 회수 스트림으로서 제거하는 단계; 및

상기 PAH 추출기로부터 PAH-결핍 상을 결핍 라피네이트로서 제거하는 단계.

청구항 10

청구항 2에 있어서,

상기 헤테로원자 화합물은 피롤, 피리딘, 퀴놀린, 카바졸, 인돌, 니켈 테트라페닐포르피린, 마나딜 테트라페닐포르피린, 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 7,8,9,10-테트라하이드로-벤조[b]나프토[2,3-d]티오펜, 또는 이들의 조합을 포함하고; 그리고

상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소는 벤즈안트라센, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 펜안트렌, 테트라센, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본원은 U.S. 특허 출원 번호 14/300,709(2014년 6월 10일 출원, 명칭, "Integrated Systems And Methods For Separation And Extraction Of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Heterocyclic Compounds, And Organometallic Compounds From Hydrocarbon Feedstocks", 더캣 SA 6009 PA)을 우선권으로 주장하고, 이들의 내용은 그 전체가 참고로 본 명세서에 편입되어 있다.

[0003] 분야

[0004] 본 명세서는 일반적으로 석유 처리 및, 더 구체적으로 다핵 방향족 탄화수소, 헤테로사이클릭 화합물, 및 유기 금속 화합물을 탄화수소 공급원료로부터 분리, 추출 및 회수하는 통합 시스템 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 원유 또는 석유 정제시설은 원유 및 그것의 분획이 다양한 단위 조작 및 단위 공정에 의해 가공되는 복합 공정의 통합체이다. 종래의 정제시설은 주로, 예를 들면, 수송 연료 예컨대 액화된 석유 가스 (LPG), 디젤, 가솔린, 항공 연료, 등유, 및 연료 오일을 생산한다. 일부 정제시설은 또한 역청, 아스팔텐, 및 방향족화합물을 생산할 수 있다. 또 다른 석유 정제시설은 그것이 가공하는 조물질(crude)의 유형에 따라, 윤활유, 양전극 코크(anode

grade coke), 및 BTX (벤젠, 톨루엔, 자일렌) 생성물을 생산한다. 신형 정제시설은 또한 BTX 생성물에 더하여 석유화학 공급원료로서 올레핀을 생산한다.

- [0006] 그러나, 정제시설로부터 생산되는 주요 생성물은 수송 연료이다. SOX, NOX 및 미립자 방출에 대한 새롭고 엄격한 법안으로 인해, 정제 장치에 대한 수송 공급원료의 수소화처리 요건은 더욱 도전적이 된다. 정제시설은 원유의 가공 동안, 더 구체적으로는 수송 연료를 수소화처리하는 동안 상당한 양의 에너지 (7-15%)를 소모한다.
- [0007] 정제 장치는 경질 조물질의 공급이 점점 줄어들음에 따라 더 중질 조물질 (더 낮은 API 비중(gravity))을 가공하게 된다. 수송 연료, 예를 들면, 경질 및 중간-증류물의 수율을 개선하기 위해, 정제 장치는 중질 및 중간 조물질의 고비점 수치 분획을 크래킹한다. 게다가, 중질 증류물 (크래킹된 또는 진공) 및 탈아스팔트 오일 (DAO)은 매우 다량의 헤테로사이클릭 물질 및 다핵 방향족 탄화수소 (PAH)를 함유하고, 그 결과, 상당한 양의 헤테로사이클릭 물질 및 PAH는 결국 크래킹된 중질 및 중간 증류물이 되고, 반면에 저분자량 방향족화합물 및 헤테로사이클릭 물질은 결국 경질 크래킹된 증류물이 된다.
- [0008] 조물질 공급에서 헤테로사이클릭 화합물 및 PAH의 존재 증가는 중질 분획으로부터 생산되는 크래킹된 증류물의 수소화처리에서 점점 더 강력한 구속이 된다. 예를 들면, 아랍 헤비(Arab Heavy)는 버진(virgin) 조물질에 2.78 중량% 황을 함유하며, 반면에 아랍 미디엄(Arab Medium)은 그것의 조물질에 1.4 중량% 황을 함유한다 (원소 S 기준). 평균적으로, 최소 5-10 중량% (유기 S 화합물로서)의 탄화수소는 주로 수치 및 아스팔텐에서, PAH에 더하여 중질 및 중간 원유에서 황 (S) 및 질소 (N) 헤테로사이클릭 물질과 화학적으로 결합된다. 게다가, 수치 및 아스팔텐의 높은 비점으로 인해, 헤테로사이클릭 및 유기금속 화합물 및 PAH는 결국 대기 및 진공 증류 칼럼에서의 분획화 후 중질 분획이 된다. PAH, 유기금속, 및 헤테로사이클릭 화합물이 수치 및 아스팔텐과 같은 큰 거대분자에 화학적으로 결합되기 때문에, 대기 또는 진공 수치 분획으로부터 이들 큰 거대분자의 직접적인 회수 또는 추출은 편리하거나 수익성이 있거나 상업적으로 매력적이지 않다. (수치로부터의) 거대분자는 추가로 크래킹되어야 하며, 이로써 최소 측쇄를 갖는 더 작은 PAH 및 헤테로사이클릭 및 유기금속 화합물만이 다시 한번 분리된 후 이들이 더 작은 단편화된 분자로서 정제화학약품을 위한 공급원료로서 상업적으로 시판될 수 있다.
- [0009] 증가된 양의 중간-증류물을 수득하기 위해, 조물질의 중질 분획 (대기 바다 부분 및 진공 잔류물)은 정제시설 배치 및 조물질의 유형에 따라 크래킹된다. 그 결과, 수치 및, 얼마간, 아스팔텐으로부터의 헤테로사이클릭 물질 및 PAH는 크래킹 후 결국 더 작은 단편화된 분자가 된다. 상당한 수의 헤테로사이클릭 및 PAH 분획 (10 중량% 이상, 유기 화합물 기준으로)은 이러한 크래킹 후 중간-증류물, 중질 증류물 및, 얼마간, 경질 증류물에 남아 있다. 따라서, 유기 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 및 2-4 사이클 PAH 화합물의 농도는 중간 및 중질 증류물 분획에서 상당히 증가된다. 정제 작업으로부터의 경질 및 중간 증류물은 상기 화합물의 제거를 위한 수소화처리 (HDT)를 위해 전송되어 황, 질소, 및 금속이 저하된 수송 연료 (가솔린 및 디젤)를 생산한다. 그러나, 조 분획, 예를 들면, 특히 중간-증류물 (디젤 풀(pool)) 및 경질 증류물 (가솔린 풀)의 종래의 수소화처리 (HDT) 동안, 헤테로사이클릭 화합물은 황 및 질소를 함유하지 않는 탄화수소 분자로 전환되며, 반면 PAH는 방향족화합물 및/또는 포화된 사이클릭 물질로 전환된다.
- [0010] PAH 및 유기 헤테로원자 화합물은, 예를 들면, 석유 생성물 예컨대 수송 연료에 남아 있을 때 그것의 골치아픈 성질에도 불구하고, 색다른 특성을 갖는다. 특히, 그것은 광학적 활성이고, 전기적으로 활성이고, 화학적으로 활성이며, 흥미로운 반도체 특성 및 무선-주파수 특성을 갖는다. 그것은 또한 몇몇 과학 기술 시장에서 가치가 높다. 상기 화합물은 그것의 공액 결합의 포화로 인해 정제시설에서 종래의 수소화처리 공정 동안 그것의 색다른 특성을 소실한다.
- [0011] 다핵 방향족 탄화수소, 황 및/또는 질소를 함유하는 내화성 헤테로사이클릭 유기 화합물, 및 유기금속 화합물은 많은 용도를 위한 가치 있는 화학 공급원료이다. 그와 같은 화합물은, 예를 들면, 정제화학약품의 생산에서 또는 유기 태양전지를 위한 빌딩 블록, 유기 LEDs, 다른 유기 박막 트랜지스터, 초고성능 배터리를 사용된다. 그와 같은 화합물의 다양한 유도체는 또한 소비자 전자장치 및 재생가능한 에너지와 같은 산업을 위한 연구 환경에서 그것의 위치가 확인된다. 대부분의 또는 모든 이들 화합물이, 예를 들면, 탄화수소 공급원료 예컨대 원유, 조 분획, 및 석유 공급원에서 천연적으로 발견되더라도, 종래의 석유 생산 또는 정제 방법은 전형적으로 상기 화합물이 폐기되게 하거나, 단리시 상기 화합물의 추가의 가치를 활용하지 못하고 다른 생성물에서 미량의 불순물로서 남아있게 하거나, 또는 석유 공급물로부터 제거되지만 제거 동안 황, 질소 및 금속 비함유 유기 탄화수소로 화학적으로 전환되게 한다.
- [0012] 세계적으로 전반적인 원유 공급이 감소함에 따라, 기존의 원유 공급은 전세계적으로 더 중질의 원유가 공급되고 있다. PAH, 내화성 헤테로사이클릭 유기 화합물, 및 유기금속 화합물의 존재는 경질 원유에서보다 중질 원유에

훨씬 더 많다. 결국, 조 석유로부터 그와 같은 화합물을 제거하기 위해 전형적으로 사용되는 종래의 수소화탈황화/수소화탈질소화 (HDS/HDN) 공정 또는 탈금속화 공정은, 특히 비용 증가의 측면에서, 무리가 된다. HDS/HDN의 비용은, HDS/HDN 또는 탈금속화가 다량의 화합물을 제거하기 위해 더 높은 강도(severity) 및 더 높은 수소 소비를 필요로 하기 때문에, 원유 중 화합물의 양에 대해 상승한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 다른 한편으로, PAH, 내화성 헤테로사이클릭 유기 화합물, 및 유기금속 화합물이 그것의 분자 구조를 파괴하지 않으면서 더 낮은 강도로 원유 또는 조 분획으로부터 제거될 수 있다면, 2가지 이점이 실현될 수 있다. 우선, 화합물은 추가의 적용을 위해 제공될 수 있다. 둘째로, 조 분획으로부터 질소 및 황을 제거하기 위한 HDN/HDS의 총 비용이 대폭 감소될 수 있다. 따라서, 원유 또는 조 분획으로부터 PAH, 황 및/또는 질소를 함유하는 내화성 헤테로사이클릭 유기 화합물, 및 유기금속 화합물이 이들의 분자 구조를 파괴하지 않으면서 제거되어 상기 화합물이 다른 적용을 위해 사용되거나 계속 이용가능할 수 있게 하는 시스템 및 방법에 대한 지속적인 필요성이 존재한다.

과제의 해결 수단

[0014] **요약**

[0015] 다양한 구현예에 따르면, 감소된 수준의 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 및 다핵 방향족 탄화수소를 갖는 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법이 기재되어 있다. 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 및 다핵 방향족 탄화수소는 본 명세서에서 종합적으로 "헤테로원자 화합물"로 부를 수 있다. 본 방법은 약 165 °C 내지 약 430 °C의 비점 범위를 갖는 원유 분획을 함유하는 탄화수소 공급원료를 제공하는 것을 포함할 수 있다. 원유 분획은 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 및 다핵 방향족 탄화수소를 함유할 수 있다. 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 또는 둘 모두는 헤테로원자 추출 시스템에서 탄화수소 공급원료로부터 동조가능 용매로 추출되어 상기 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 또는 둘 모두를 함유하는 헤테로원자-화합물 풍부 스트림, 및 상기 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 형성한다. 동조가능 용매는 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 함유한다. 차후에, 다핵 방향족 탄화수소는 용매 계로 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로부터 추출되어 탄화수소 라피네이트를 형성할 수 있다. 용매계는 비양성자성 용매를 함유한다.

[0016] 추가 구현예에 따르면, 본 방법은 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를, 상기 헤테로원자 화합물 및 상기 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료로부터 추출하기 위해 기재되어 있다. 본 방법은 상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 추출하는 단계 및 상기 헤테로원자 화합물의 모든 표적화된 부분은 상기 탄화수소 공급원료로부터 추출된 후에, 상기 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 헤테로원자-결핍 스트림을 PAH 추출기로 이동시키는 단계를 포함할 수 있다. 다핵 방향족 탄화수소는 PAH 추출기에서 비양성자성 용매를 포함하는 용매계 헤테로원자-결핍 스트림으로부터 추출될 수 있다. 상기 헤테로원자 화합물의 각 표적화된 부분을 탄화수소 공급원료로부터 추출하는 단계는 탄화수소 공급원료 또는 상기 탄화수소 공급원료로부터 유도된 공급물 스트림을 추출 용기에서 공급하는 것을 포함할 수 있다. 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 포함하는 수성 용매는 추출 용기로부터 공급될 수 있고, 이로써, 탄화수소 공급원료 또는 공급물 스트림과 수성 용매와의 조합은 추출 혼합물을 형성한다. 대안적으로, 수성 용매 및 탄화수소 공급원료는 예비혼합되어 추출 혼합물을 형성할 수 있고, 추출 혼합물은 추출 용기에 공급될 수 있다. 수성 용매는 추출 용기에서 동조되어 상기 추출 혼합물 중 헤테로원자 화합물의 표적화된 부분을 갖는 용매 복합체를 선택적으로 형성할 수 있고, 이로써 상기 추출 혼합물은 적어도 헤테로원자-화합물 풍부 상 및 헤테로원자-화합물 결핍 상으로 분리되고, 헤테로원자-화합물 풍부 상은 상기 용매 복합체를 함유한다. 헤테로원자-화합물 결핍 상은 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로서 추출 용매로부터 제거될 수 있다. 헤테로원자-화합물 풍부 상은 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로서 추출 용기로부터 제거될 수 있다. 임의로, 헤테로원자-화합물 결핍 스트림은 상기 탄화수소 공급원료로부터 유도된 공급물 스트림으로부터 추출 용기로부터 상기 공급물 스트림으로부터의 헤테로원자 화합물의 추가의 표적화된 부분의 추출용 추가의 추출 용기로 이동될 수 있다.

[0017] 본 명세서에서 기재된 구현예의 추가의 특징 및 이점은 뒤따르는 상세한 설명에서 제시될 것이고, 부분적으로, 상기 설명으로부터 당해분야의 숙련자에게 쉽게 분명하거나 뒤따르는 상세한 설명, 청구범위, 뿐만 아니라 첨부

된 도면을 포함하는 본 명세서에서 기재된 구현예를 실시하여 인식될 것이다.

[0018] 전술한 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명 둘 모두는 다양한 구현예를 기재하고, 청구된 요지의 본성 및 특성을 이해하기 위해 개요 또는 프레임워크를 제공하는 것으로 의도되는 것으로 이해된다. 수반되는 도면들은 다양한 구현예의 추가 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서의 일부로서 편입되거나 구성한다. 도면은 다양한 본 명세서에서 기재된 구현예를 설명하고, 상기 설명과 함께 청구된 요지의 원리 및 작동을 설명하기 위해 쓰인다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 본 명세서에서 기재된 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예에서 사용될 수 있는 추출 시스템의 모식도이고;

도 2는 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 본 명세서에서 기재된 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예에서 유기 헤테로원자 화합물을 분리 또는 추출하기 위해 도 1에 따른 예시적인 추출 시스템의 구성요소의 모식도이고;

도 3은 동조가능 스마트한 용매계를 사용하여 유기 헤테로원자 화합물을 분리 또는 추출하는 추출 용기의 모식도이고;

도 4는 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 본 명세서에서 기재된 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예에서 유기 헤테로원자 화합물을 분리 또는 추출하기 위한 도 1에 따른 예시적인 추출 시스템의 구성요소의 모식도이고;

도 5는 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 본 명세서에서 기재된 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예에서 유기 헤테로원자 화합물을 헤테로원자-풍부 스트림으로부터 분획화하기 위해 도 1에 따른 예시적인 추출 시스템의 구성요소의 모식도이고;

도 6은 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 본 명세서에서 기재된 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예에서 다핵 방향족 화합물을 헤테로원자-결핍 스트림으로부터 분리 또는 추출하기 위해 도 1에 따른 예시적인 추출 시스템의 구성요소의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 상세한 설명

[0021] 감소된 수준의 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물, 및 다핵 방향족 탄화수소를 갖는 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법의 구현예가 기재될 것이다. 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 상기 유기 헤테로원자 화합물 및 상기 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예가 또한 기재될 것이다. 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법 및 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법 각각은 동조가능 용매 중 추출에 의해 상기 헤테로원자 화합물을 상기 탄화수소 공급원료로부터 제거하고, 그 다음 비양성자성 용매를 포함하는 용매계에서 상기 다핵 방향족 탄화수소를 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0022] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "다핵 방향족 탄화수소" 또는 "PAH"는 다중 방향족 고리를 갖는 탄화수소 화합물을 의미하고, 여기서 다중 방향족 고리 중 적어도 2 개는 융합되고, 즉, 적어도 1종의 측면을 공유하고, 이로써, 적어도 2 개의 탄소 원자는 3개의 방향족 고리에 공통된다. 다핵 방향족 탄화수소는 또한 다중 방향족 고리를 갖는 탄화수소이지만 방향족 고리의 융합이 필연적으로 존재하지는 않는 "폴리사이클릭 방향족 탄화수소"의 서브셋이다. 나프탈렌은 다핵 방향족 탄화수소의 가장 단순한 예이다. 나프탈렌에서, 2개의 탄소 원자는 2개의 융합된 벤젠 고리 사이에서 공유된다. 그에 반해서, 바이페닐은 폴리사이클릭 방향족 탄화수소인 것은, 2 개의 방향족 고리를 갖기 때문이지만, 바이페닐이 다핵 방향족 탄화수소인 것이 아닌 것은 2개의 방향족 고리가 융합되지 않기 때문이다. 일반적으로, 본 명세서에서 기재된 다핵 방향족 탄화수소는 임의의 헤테로원자 (즉, 탄소 또는 수소 이외의 원자)를 함유하지 않고, 방향족 고리의 임의의 탄소 원자 상에 치환체를 보유하지 않는 탄소 및 수소에서 엄격히 형성된 분자이다.

[0023] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "x-y 사이클 PAH" (여기서 x 및 y는 정수임)는, x 내지 y (x 및 y 둘 모두 포함)개의 방향족 고리를 포함하는 상기에서 정의된 바와 같은 다핵 방향족 탄화수소를 의미한다 방향족 고리 중 적어도 2개는 서로 융합된다. 예들 들면, 용어 "2-4 사이클 PAH"는 정확하게 3 개의 방향족 고리, 정확하

계 3 개의 방향족 고리, 또는 정확하게 4 개의 방향족 고리를 갖는 상기에서 정의된 바와 같은 다핵 방향족 탄화수소를 기재하고, 방향족 고리 중 적어도 2개는 서로 융합된다.

[0024] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 상호교환적으로, 용어들 "헤테로사이클릭 화합물" 및 "유기 헤테로사이클릭 화합물"은 적어도 하나의 탄소 원자 및 탄소 이외의 원소, 예컨대 황, 질소, 또는 산소 중 적어도 1종의 원자를 함유하는 적어도 하나의 고리를 갖는 사이클릭 유기 화합물을 의미한다. 헤테로사이클릭 화합물은 적어도 하나의 탄소 원자 및 탄소 이외의 원소 중 적어도 1종의 원자를 함유하는 단일 고리로 구성될 수 있거나 다중 고리를 포함할 수 있고, 다중 고리의 일부 또는 모두는 적어도 하나의 탄소 원자 및 탄소 이외의 원소 중 적어도 1종의 원자를 함유한다. 일부 구현예에서, 헤테로사이클릭 화합물은 1 내지 4 개의 고리 또는 2 내지 4 개의 고리를 포함하고, 이들 고리 중 적어도 하나는 질소, 황, 또는 둘 모두를 포함한다. 다른 구현예에서, 헤테로사이클릭 화합물은 3 또는 초과 개의 고리, 예컨대 3 또는 4 개의 고리를 포함하고, 이들 고리 중 적어도 하나는 질소, 황, 또는 둘 모두를 포함한다.

[0025] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "유기금속 화합물"은 적어도 1종의 금속 원자를 함유하는 유기 화합물을 의미한다. 적어도 1종의 금속 원자는 탄소 원자에 직접적으로 결합될 수 있거나 적어도 1종의 금속 원자와 적어도 1종의 유기 리간드 사이의 배위 화합물의 금속 중심일 수 있다.

[0026] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 상호교환적으로, 용어들 "헤테로원자 화합물," "유기 헤테로원자 화합물," 및 "HC"는 종합적으로, 상기에서 정의된 바와 같이 헤테로사이클릭 화합물 및 유기금속 화합물을 의미한다. 헤테로원자 화합물의 비-제한적인 예는 유기황 화합물 예컨대 황-함유 헤테로사이클릭 화합물, 유기질소 화합물 예컨대 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물, 및 유기금속 화합물 예컨대 포르피린을 포함한다. 일부 구현예에서, 헤테로원자 화합물은 예를 들면 탄화수소 공급원료 예컨대 원유 또는 원유 분획에서 발견된 천연 불순물일 수 있다.

[0027] 경질 및 중간-중류물 조 분획 (비점 약 165 ° C 내지 약 430 ° C를 갖는 것)은, 예를 들면 중요한 생성물 예컨대 가솔린 및 디젤 연료로 가공된 탄화수소의 혼합물을 포함한다. 탄화수소의 혼합물은 또한 전형적으로, 헤테로원자 화합물 및 PAH 형태의 오염물질을 포함한다. 황 화합물, 질소 화합물, 중금속 화합물, 또는 이들의 조합을 전형적으로 포함하는 이들 오염물질은, 정제된 생성물 내에 남는다면 환경적인 골칫거리가 된다. 수소화처리 및 탈황화 공정은, 오염물질이 정제된 생성물로부터 제거되는 종래의 방법의 예이다. 상기 2종의 공정은 열 및 가압된 수소의 사용을 수반하고, 따라서 에너지 집약적이다.

[0028] 종래의 정제에서, 경질 및 중간-중류물 분획 중 다핵 방향족 탄화수소 및 헤테로사이클릭 화합물은 수소화처리 또는 탈황화 전에 추출 또는 분리되지 않는다. 일반적으로, 다핵 방향족 탄화수소 및 헤테로사이클릭 화합물이 더 클수록, 수소화처리 또는 탈황화에 의한 그것의 제거는 더 에너지-집중적일 수 있다. 예를 들면, 수소화처리에 의해 헤테로사이클릭 화합물을 탄화수소 공급원료로부터 제거하는 동력학은, 헤테로사이클릭 화합물이 단지 2개의 고리를 가질 때와 비교하여 헤테로사이클릭 화합물이 3 또는 4 개의 고리일 때보다 적어도 한 자릿수 더 느리다. 동력학의 차이는 황 원자를 자유롭게 하기 위해 헤테로사이클릭 화합물에서 분쇄되어야 하는 화학 결합의 수와 부분적으로 관련된다. 수소화처리 또는 탈황화에서 사용될 수소 가스의 양 및 압력, 뿐만 아니라 수소화처리 또는 탈황화의 전반적인 온도 모두는 동일한 추세를 따른다. 무관하게, 종래의 정제에서 수소화처리 또는 탈황화 과정은 오염물질 분자를 간단히 제거하고 사용할 수 없는 형태 예컨대 황화수소 또는 원소 황으로 황화시킨다.

[0029] 조 분획으로부터 헤테로원자 화합물의 회수는 확립된 공정이나 또는 현재의 정제 작업 내로 통합되는 것으로 확인된 공정이 아니다. 일부 예에서, "디자이너(designer)" 이온성 액체는 추출을 위해 맞춰졌으며 조 분획에 존재하는 특정 유기물을 표적화하는데 사용되었다. 그러나, 디자이너 이온성 액체 및 종래의 및 실온 이온성 액체 모두는 일반적으로 엄청나게 비싸며, 교차 오염되기 쉽고, 부정적인 환경적 영향을 갖는 것으로 여겨진다. 전통적 이온성 액체는 매우 높은 점도로 인해 물질-전달 제한을 가지며, 조 분획의 교차-오염 가능성이 여전히 남아 있다. 증류 공정에 의한 헤테로사이클릭 화합물 및 유기금속 화합물의 정제는 도전적이며, 그 이유는 이들 화합물이 높은 비점을 가지며, 이 비점에서 이온성 액체가 불안정하거나 분해되는 경향을 갖기 때문이다. 따라서, 비용, 물질 전달 제한, 정제, 안정성, 환경적인 인자는 조물질 및 그것의 분획으로부터 이들 화합물의 추출을 위한 장애물이다.

[0030] 본 명세서에서 기재된 방법의 일부 구현예에 따르면, 탄화수소 공급원료에 존재하는 헤테로원자 화합물의 적어도 일부가 제1 용매계를 사용하여 탄화수소 공급원료로부터 제거되어 헤테로원자-풍부 스트림 및 헤테로원자-결핍 스트림을 형성한다. 헤테로원자 화합물의 추출 및 추가의 사용이 요망되는 경우, 헤테로원자-풍부 스트림은 개별적인 헤테로원자 화합물의 산출물을 제공하도록 추가로 가공될 수 있다. 헤테로원자-결핍 스트림은 제2 용

매계에서 처리되어 다핵 방향족 탄화수소의 혼합물을 제거할 수 있으며, 상기 혼합물은 원한다면 개별적인 다핵 방향족 탄화수소의 산출물을 제공하도록 추가로 가공될 수 있다. 헤테로원자-결핍 스트림으로부터 다핵 방향족 탄화수소의 제거 후, 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소 둘 모두가 결핍된 탄화수소 라피네이트가 형성된다. 탄화수소 라피네이트는, 탄화수소 공급원료가 헤테로원자 화합물 및/또는 다핵 방향족 탄화수소의 제거 없이 탈황화 또는 수소화처리 공정에 적용되는 종래의 공정과 비교하여 에너지 비용이 실질적으로 감소된 탈황화 또는 수소화처리 공정에 적용될 수 있다.

[0031] 감소된 수준의 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 갖는 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법의 구현예가 이하 기재될 것이다. 본 방법의 구현예에 따라서 형성된 탄화수소 라피네이트는 그 자체로, 예를 들면, 정제시설 세팅에서 특별한 가치를 가질 수 있으며, 그 이유는 탄화수소 라피네이트의 수소화처리 또는 탈황화에 의한 처리가 탄화수소 공급원료에 대해 수행된 동일한 처리보다 실질적으로 더 적은 에너지를 필요로 할 것이기 때문이다. 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법은 약 165 °C 내지 약 430 °C의 비점 범위를 갖는 원유 분획을 함유하는 탄화수소 공급원료를 제공하는 것을 포함할 수 있다. 원유 분획은 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 원유 분획은 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 다핵 방향족 탄화수소는, 예를 들면, 1-4 사이클 PAH, 2-4 사이클 PAH, 또는 3-4 사이클 PAH일 수 있다.

[0032] 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법은 헤테로원자 추출 시스템의 적어도 하나의 추출 용기에서 탄화수소 공급원료로부터의 헤테로원자 화합물의 적어도 일부를 동조가능 용매(tunable solvent)로 추출하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 헤테로원자 추출 시스템은 아래에서 더 상세히 기재될 것이다. 추출은 헤테로원자 화합물을 함유하는 헤테로원자-화합물 풍부 스트림 및 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 형성할 수 있다. 동조가능 용매는 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 포함할 수 있다. 동조가능 용매는 또한 아래에서 더 상세히 기재될 것이다. 헤테로원자-화합물 결핍 스트림은 또 다른 용기로 이동될 수 있으며, 이후 다핵 방향족 탄화수소를 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로부터 추출할 수 있다. 다핵 방향족 탄화수소는 비양성자성 용매 및, 임의로, 양성자성 용매를 함유하는 용매계로 추출될 수 있다. 예시적인 비양성자성 용매는, 예를 들면, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 및 방향족 화합물을 포함한다. 예시적인 양성자성 용매는, 예를 들면, 물 및 아세트산을 포함한다. 다핵 방향족 탄화수소가 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로부터 제거되면, 수득한 탄화수소 라피네이트는 최초 탄화수소 공급원료보다 실질적으로 더 적은 양의 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 갖는다. 이와 같이, 본 명세서의 구현예에 따라서 형성된 탄화수소 라피네이트는 수소화처리 또는 탈황화에 의한 처리를 위해 실질적으로 더 적은 비용 및 에너지를 필요로 할 것이다.

[0033] 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법의 일부 구현예에 따르면, 탄화수소 공급원료로부터의 헤테로원자 화합물의 적어도 일부를 추출하는 것은 상기 탄화수소 공급원료로부터 제1 극성을 갖는 헤테로원자 화합물의 제1 부분을 추출하여 제1 공급물 스트림을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 헤테로원자 화합물의 제1 부분은 제1 압력에서 작동되는 헤테로원자 추출 시스템의 제1 추출 용기에서 추출될 수 있다. 본 방법은 추가로, 제1 공급물 스트림으로부터 제1 극성보다 더 낮은 제2 극성을 갖는 헤테로원자 화합물의 제2 부분을 추출하여 제2 공급물 스트림을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 헤테로원자 화합물의 제2 부분은 헤테로원자 화합물의 제1 부분을 추출한 후 제1 압력보다 더 높은 제2 압력에서 작동되는 헤테로원자 추출 시스템의 제2 추출 용기에서 추출될 수 있다. 본 방법은 추가로, 제2 공급물 스트림으로부터 제2 극성보다 더 낮은 제3 극성을 갖는 헤테로원자 화합물의 제3 부분을 추출하여 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 헤테로원자 화합물의 제3 부분은 헤테로원자 화합물의 제2 부분을 추출한 후 제1 압력 및 제2 압력보다 더 큰 제3 압력에서 작동되는 헤테로원자 추출 시스템의 제3 추출 용기에서 추출될 수 있다.

[0034] 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법의 일부 구현예에 따르면, 탄화수소 공급원료로부터 적어도 80 중량%, 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량%, 적어도 99 중량%, 적어도 99.5 중량%, 적어도 99.9 중량%, 또는 심지어 100 중량%의 헤테로원자 화합물이 단일 추출 단계로 또는 각각 극성을 기반으로 헤테로원자 화합물을 제거하는 다중 추출 단계의 조합 후 헤테로원자-화합물 풍부 스트림 내로 추출된다. 적어도 80%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99%, 적어도 99.5%, 적어도 99.9%, 또는 심지어 100%의 헤테로원자 화합물이 단일 추출 단계로 제거되는 구현예에서, 단일 추출 단계로부터의 헤테로원자-화합물 결핍 스트림은 PAH 추출에 적용될 수 있다. 헤테로원자 화합물을 제거하기 위해 다중 추출 단계를 수반하는 구현예에서, PAH 추출은 헤테로원자 화합물을 제거하기 위한 마지막 추출 단계로부터 발생된 헤테로원자-결핍 스트림에 대해 수행될 수 있다.

[0035] 상기 기재된 구현예에 따른 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법은 제한된 목적, 예컨대 탄화수소 공급원료가 수소화처리될 경우의 비용보다 더 낮은 비용으로 수소화처리될 수 있는 라피네이트를 제공하기 위해 사용될 수

있다. 그와 같은 제한된 목적을 위해 사용되는 경우, 상기 기재된 구현예에 따른 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법은 탄화수소 공급원료로부터 제거되는 헤테로원자 화합물 및/또는 다핵 방향족 탄화수소의 혼합물을 분리하거나 단리하거나 또는 그것의 완전성을 보존하기 위한 임의의 성분 또는 고려사항을 포함할 필요가 없다. 그러나, 헤테로원자 화합물 및/또는 다핵 방향족 탄화수소가 탄화수소 공급원료로부터 제거될 뿐만 아니라 추가의 사용 또는 적용을 위해 탄화수소 공급원료로부터 추출되거나 단리되는 경우 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법으로부터 추가의 가치가 실현될 수 있다. 이러한 추가의 가치를 염두에 두고, 조 분획으로부터 헤테로원자 화합물 및 PAH를 제거하거나 추출하는 방법의 구현예가 이하 기재될 것이다. 그와 같은 구현예에 따른 방법은 헤테로원자 화합물 및 PAH의 단리 및 분리를 포함할 수 있다.

[0036] 상기에서 기재된 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법의 구현예에서와 같이, 조 분획으로부터 헤테로원자 화합물 및 PAH를 제거하거나 추출하는 방법에서, 동조가능하고 전환가능한 영리한 용매계가 관계적 이온성 액체에 대한 대체물로서 제공된다. 수소화처리의 에너지 요건을 감소시킨다는 것에 추가된 이점으로서, 추출된 헤테로원자 화합물 및 PAH는 정제화학약품, 생화학물질, 의약품, 유기 태양전지를 위한 물질, 유기 전자장치를 위한 물질, 또는 고성능 유기 배터리를 위한 물질을 위한 공급원료로서 회수될 수 있다. 종래의 정제 공정에서, 이들 잠재적으로 유용한 분자는 클라우스 공정(Claus process)을 통한 H₂S 또는 원소 황으로의 전환을 통해 효과적으로 파괴된다. 그에 반해서, 본 명세서에서 기재된 방법의 구현예는, 예를 들면, 석유정제시설로부터 유용한 화학 공급원료를 생산하기 위해 사용될 수 있는 특정 조 분획으로부터의 이들 헤테로사이클릭 화합물, 유기금속 화합물 및 PAH의 선택적 추출 및 정제 또는 격리(segregation)를 포함한다.

[0037] 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를, 상기 헤테로원자 화합물 및 상기 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예에서, 2개의 별개의 용매계가 2개의 별개의 클래스의 화합물, 특히, 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 포착하거나 추출하는데 사용된다. 제 1 단계의 추출 동안, 이온성 액체로서 행동하는 전환가능하고, 동조가능한 용매는 조 분획을 교차 오염시키지 않으면서 조물질 및 그것의 분획으로부터 황 헤테로사이클릭 화합물, 질소 헤테로사이클릭 화합물, 및 유기금속 화합물을 회수하기 위해 사용된다. (165 °C 내지 430 °C)의 비점 범위 내의 조 분획은 주로 황 및 질소 헤테로사이클릭 화합물 및 유기금속 화합물이 풍부할 수 있다. 상기 분획은 정제 작업으로부터의 크래킹된 분획 (촉매적 또는 비-촉매적) 생성물로부터 유도될 수 있다. 정제시설에서는, 상이한 유닛으로부터 생산되는 크래킹된 생성물의 상이한 스트림이 존재할 수 있다. 제1 단계의 용매는 초임계 및 아임계 이산화탄소 (CO₂) 및 물을 포함할 수 있으며, 이들은 헤테로사이클릭 화합물 및 유기금속 화합물과 복합체를 형성한다. 추출 단계 후, 회수된 화합물은 압력 및 또는 온도 스윙(swing)에 의해 별개의 용기에서 용매계로부터 배출되고, 비양성자성 용매 예컨대 NMP, DMSO, 방향족 용매, 또는 이들의 조합을 포함하는 제2 용매계에서 고정된다. 제1 용매계 (CO₂ 및 물)는 헤테로사이클릭 화합물의 추가의 회수를 위해 재순환될 수 있다. 그렇게 함으로써, 헤테로사이클릭 화합물은 조 분획을 오염시키지 않고 회수될 수 있다.

[0038] 제1 추출 후, 헤테로원자-화합물 분획을 다시 비양성자성 용매-시스템을 사용하는 추출에 적용하여, 예를 들면, PAH, 예컨대 2-4 사이클 PAH 또는 3-4 사이클 PAH를 추출한다. 이러한 분리 공정의 석유정제시설과의 원활한 통합은 정제시설의 순조롭고, 연속적이며 수익성 있는 작동을 초래한다. 우선 동조가능 용매에 이어서 비양성자성 용매의 순서인, 추출 유닛을 위한 용매의 배치 순서는 비양성자성 용매가 혼합 생성물로서 헤테로사이클릭 물질 및 PAH를 무분별하게 추출하는 것을 방지한다.

[0039] 다양한 구현예에 따라서 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를, 상기 유기 헤테로원자 화합물 및 상기 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법은 탄화수소 공급원료 및 수성 용매를 추출 용기 내로 공급하여 추출 용기에서 추출 혼합물을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 수성 용매는 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 탄화수소 공급원료 및 수성 용매는 따로 추출 용기 내로 공급될 수 있으며, 이로써 이들은 추출 용기에서 처음으로 혼합된다. 다른 구현예에서, 탄화수소 공급원료를 혼합하여 추출 혼합물을 형성할 수 있으며, 이후 추출 혼합물을 추출 용기 내에 공급할 수 있다.

[0040] 일부 구현예에 따르면, 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법, 뿐만 아니라 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법은, 예를 들면, 도 1의 추출 시스템(1)과 같은 시스템을 사용하여 수행될 수 있다. 도 1의 추출 시스템(1)은 본 명세서에서 기재된 방법에서 사용될 수 있는 시스템의 단 하나의 비제한적인 구현예를 실증하는 것으로 의도됨이 이해되어야 한다. 도 1의 추출 시스템 (1)은, 본 명세서에서 기재된 방법이 여전히 계속해서 수행될 수 있는 수많은 방식으로 변경될 수 있는 것으로

추가로 이해되어야 한다.

[0041] 도 1에 따른 추출 시스템(1)에서, 탄화수소 공급원(5)으로부터, 탄화수소 공급원료(10)를 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100) 내로 도입할 수 있다. 탄화수소 공급원(5)은, 탄화수소 공급원료(10)가 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100), 예컨대 석유, 원유 또는 조 분획을 함유하는 저장기 내로 도입될 수 있는 임의의 위치 또는 도관, 또는, 예를 들면, 석유정제시설에 존재하는 별개의 시스템 또는 작동으로부터의 임의의 위치 또는 도관일 수 있다. 일부 구현예에서, 탄화수소 공급원료(10)는 원유, 조 분획, 또는 하나 이상의 헥테로원자 화합물 및 하나 이상의 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 임의의 탄화수소 혼합물일 수 있다. 실증적인 구현예에서, 헥테로원자 화합물, 다핵 방향족 탄화수소, 또는 둘 모두는 그것의 각 화학 구조 내에 적어도 3 개의 고리를 가질 수 있다. 예를 들면, 다핵 방향족 탄화수소는 2-4 사이클 PAH 또는 3-4 사이클 PAH일 수 있다.

[0042] 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100)은 탄화수소 공급원료(10)를 헥테로원자-화합물 회수 스트림(150) 및 헥테로원자-화합물 걸쭉 스트림(30)으로 분리한다. 탄화수소 공급원료(10)의 헥테로원자-화합물 회수 스트림(150) 및 헥테로원자-화합물 걸쭉 스트림(30)으로의 분리를 위한 추가의 중간 단계는 도 2-4를 참조하여 하기 기재될 것이다. 헥테로원자-화합물 회수 스트림(150)은 헥테로원자-화합물 분별기(200)로 이동될 수 있다. 헥테로원자-화합물 분별기(200)는 헥테로원자-화합물 회수 스트림(150)을 다중 헥테로원자-화합물 용질 분획(250)으로 분리한다. 각 헥테로원자-화합물 용질 분획(250)은 헥테로원자-화합물 용질 분획(250)에 대해 배정된 헥테로원자-화합물 회수 용기(601)에서 회수될 수 있다.

[0043] 도 1에 따른 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100)으로부터의 헥테로원자-화합물 걸쭉 스트림(30)은 PAH 추출 시스템(300)으로 이동될 수 있다. PAH 추출 시스템(300)은 헥테로원자-화합물 걸쭉 스트림(30)을 PAH-풍부 상 및 PAH-걸쭉 상으로 분리하는 용매계를 함유할 수 있다. PAH-걸쭉 상은 추가의 가공을 위해 라피네이트 스트림(40)으로서 라피네이트 회수 용기(603)로 이동될 수 있다. PAH-풍부 상은 PAH 회수 스트림(350)으로서 PAH 분별기(400)로 이동될 수 있다. PAH 분별기(400)는 PAH 회수 스트림(350)을 다중 PAH 용질 분획(450)으로 분리한다. 각 PAH 용질 분획(450)은 PAH 용질 분획(450)에 대해 배정된 PAH 화합물 회수 용기(602)에서 회수될 수 있다. 도 1의 도식은 사실상 피상적인 것으로 의도됨이 이해되어야 한다. 추출 시스템(1)의 개별 요소, 예컨대 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100), 헥테로원자-화합물 분별기(200), PAH 추출 시스템(300), 및 PAH 분별기(400) 각각은 아래에서 더 상세히 기재될 것이다.

[0044] 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법, 뿐만 아니라 유기 헥테로원자 화합물 및 PAH를 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예에서, 도 1의 추출 시스템(1)은 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100)을 포함한다. 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100)은 가역적/전환가능/동조가능 용매계 (이하에서 "동조가능 용매"로 불림)의 사용을 통해 탄화수소 공급원료로부터 헥테로원자 화합물의 적어도 일부를 제거한다. 동조가능 용매는 헥테로원자 화합물이 탄화수소 공급원료로부터 분리시 그것의 물리적 및 화학적 특성을 유지하게 한다. 일부 구현예에서, 동조가능 용매는 이온성 액체, 가스 팽창된 이온성 액체, 또는 헥테로원자 화합물을 선택적으로 유인하는 또 다른 용매일 수 있다. 동조가능 용매는 헥테로원자 화합물과 가역적 복합체를 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, 동조가능 용매의 다양한 특성은, 동조가능 용매가 사실상 더 이온성 또는 덜 이온성이 되어 하나 이상의 선택된 헥테로원자 화합물에 선택적으로 유인되거나 하나 이상의 선택된 헥테로원자 화합물과 가역적 복합체를 선택적으로 형성할 수 있도록 조절될 수 있다. 전환가능 또는 동조가능 용매는 "가역적 이온성 액체"로도 공지되며, 165 °C 내지 430 °C 범위의 비점을 갖는 조 분획과 매우 양립가능하다. 동조가능 용매는 용매 특성의 적절한 동조에 의해 균질하게 또는 불균질하게 작용할 수 있으며, 이로써 그것은 탄화수소 상으로부터 헥테로원자 화합물을 선택적으로 용해시키거나 상기 헥테로원자 화합물과 복합체를 형성한다.

[0045] 일부 구현예에서 동조가능 용매는 물 및 초임계 또는 아임계 액체 이산화탄소의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 수성 용매는 초임계 이산화탄소를 포함한다. 일부 구현예에서, 수성 용매는 아임계 이산화탄소를 포함한다. 다른 구현예에서, 수성 용매는 초임계 및 아임계 이산화탄소 둘 모두를 포함한다. 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서 수성 용매는 탄화수소 공급원료와 혼합되어 추출 용기 내에서 추출 혼합물을 형성할 수 있다. 또한 전술한 바와 같이, 다른 구현예에서, 수성 용매는 탄화수소 공급원료와 혼합되어 추출 혼합물을 형성할 수 있으며, 차후에 추출 혼합물은 추출 용기 내로 공급될 수 있다. 일부 구현예에서, 아임계 또는 초임계 CO₂는 다른 용매로서 물과 함께 또는 물의 부재 하에 사용될 수 있으며, 어떤 클래스의 헥테로원자 화합물 쪽으로 동조가능 용매의 선택성을 개선시키기 위해 용매-조절제가 또한 도입될 수 있다. 용매-조절제가 사용되는 경우, 동조가능 용매의 압력은, 압력 감소의 개시에서는 최소의 극성 용질이 배출되고, 차후에 후기 단계에서 대부분의 극성 화합물이 배출되는 방식으로 초임계 영역으로부터 아임계 영역으로 이동될 수 있다. 동조가능 용매의 선택

성은 용질 회수 동안 조절될 수 있으며, 이로써 헤테로원자 화합물은 용기에서 압력을 조절하거나 감소시킴으로써 일련의 용기 내의 용매계로부터 분리되거나 배출될 수 있다.

[0046] 다양한 구현예에 따라서 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법, 뿐만 아니라 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법은 탄화수소 공급원료에서 헤테로사이클릭 유기 화합물 및 유기금속 화합물의 적어도 일부를 갖는 용매 복합체를 선택적으로 형성하도록 수성 용매를 동조하는 것을 포함할 수 있으며, 이로써 추출 혼합물은 적어도 헤테로원자-화합물 풍부 상 및 헤테로원자-화합물 결핍 상으로 분리된다. 수성 용매의 동조는 추출 용기에서 또는 수성 용매가 추출 용기에 도입되기 전, 및 수성 용매가 탄화수소 공급원료와 혼합되기 전 또는 후 어느 경우이나 수행될 수 있다. 헤테로원자-화합물 풍부 상은 실질적으로 모든 용매 복합체를 함유하고, 헤테로원자-화합물 결핍 상은 헤테로원자-화합물 풍부 상보다 실질적으로 더 높은 농도의 다핵 방향족 탄화수소를 갖는다. 수성 용매의 동조는 이하 기재될 것이다.

[0047] 탄화수소 공급원료, 및 특히 원유 또는 원유 분획으로부터 유도된 탄화수소 공급원료는, 이들이 유도되는 공급원에 따라, 다양한 유형 및 양의 헤테로원자 화합물을 함유할 수 있다. 추출을 위해 표적화된 특정한 유기 헤테로원자 화합물의 용해도 파라미터를 조정함으로써, 탄화수소 공급원료 중 불순물은 동조가능 용매를 사용하여 탄화수소 공급원료로부터 선택적으로 분리될 수 있다. 예증적인 구현예에서, 특정한 유기 헤테로원자 화합물의 용해도 파라미터는 임의의 표적 유기 헤테로원자 화합물의 극성을 활용하여 조정될 수 있다. 일부 구현예에서, 동조가능 용매는 용매계의 압력, 온도, 및/또는 pH를 조정하여 개질될 수 있으며, 이로써 표적 유기 헤테로원자 화합물은 용매계에서 용질로서 유지된다. 유기 헤테로원자 화합물이 용매화되면, 용매계의 압력, 온도, 및/또는 pH의 추가의 조정에 의해 용매화를 역전시킬 수 있으며, 이로써 헤테로원자 화합물은 응집물, 침전물 등으로서 쉽게 회수될 수 있다.

[0048] 추출 용기에서 분리 공정 동안, 초임계 이산화탄소는 주로 탄화수소 상으로부터 주로 동조가능 용매의 수성상으로 헤테로원자 화합물의 이동을 촉진시킬 수 있다. 초임계 CO₂는 저점도 및 충분한 확산성을 가져 그것이 탄화수소 상에 침투하고 표적화된 헤테로원자 화합물에 접근하는 것을 가능하게 한다. 가역적 이온성 액체는 CO₂가 물과 반응하여 카본산을 형성하는 경우 형성될 수 있다. 해리된 카본산은 사실상 이온성이다. 카본산에서의 이온은, 동조가능 용매의 동조에 사용된 조건을 기반으로, 표적화된 헤테로원자 화합물과 일시적 복합체를 형성할 수 있다. 헤테로원자 화합물은 헤테로원자 화합물에 존재하는 황-탄소 결합, 질소-탄소 결합 또는 금속-탄소 결합 사이의 전기음성도 차이로 인해 어느 정도 극성 행동을 나타낸다.

[0049] 헤테로원자 화합물의 극성 특성의 결과로서, 헤테로원자 화합물은 수성상으로 이동하고, 추출은 카본산 이온과의 복합체의 형성을 통해 실현된다. 이온성 카본산 형성은 추출 용기에서 압력, 온도, 및 염 농도의 함수일 수 있다. 카본산 이온 대 바이카보네이트 이온 (HCO₃⁻) 이온의 농도 비는 약 1 bar 내지 약 300 bar의 범위에서 온도 및 압력이 증가함에 따라 증가한다. 해리된 카본산은 극성 화합물의 추출을 추진한다. 해리된 카본산 및 헤테로원자 화합물 사이의 이러한 일시적 복합체 형성에 대한 선택성은 헤테로원자 화합물의 분자 구조 및/또는 헤테로원자 화합물 내의 탄소 및 헤테로원자 사이의 임의의 전기음성도 차이에 의존적이다. 전기음성도 차이는 헤테로원자 화합물의 쌍극자 모멘트의 세기, 즉, 극성과 관련될 수 있으며, 또한 주어진 세트의 동조 파라미터에서의 추출 효율과 관련될 수 있다.

[0050] 일부 비제한적인 구현예에서, 동조가능 용매는 용매계의 압력을 조정하여 동조되거나 개질될 수 있으며, 이로써 상기 용매는 어떤 극성을 갖는 표적 유기 헤테로원자 화합물을 유인하거나 이와 복합체화하도록 동조된다. 그와 같은 선택적 용매를 사용함으로써, 표적 유기 헤테로원자 화합물이 아닌 불순물로부터의 간섭이 다른 분리 공정에서보다 더 적을 수 있다. 예를 들면, 불순물의 비점 및 응결점을 기반으로 불순물을 분리하는 분리 공정은 표적 유기 헤테로원자 화합물 이외의 불순물, 특히 표적 유기 헤테로원자 화합물과 유사한 비점을 갖는 불순물을 분리할 수 있을 것이다. 그에 반해서, 본 명세서의 구현예에 따른 방법에 사용된 동조가능 용매는 오직 표적 헤테로원자 화합물 또는 적은 클래스의 헤테로원자 화합물만을 선택적으로 분리하도록 정확하게 동조될 수 있다.

[0051] 다른 구현예에서, 동조가능 용매는, 예컨대 용매계의 압력을 조정하여 동조되거나 개질될 수 있으며, 이로써 동조가능 용매는 탄화수소로부터 유기 헤테로원자 화합물을 분리한다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 동조가능 용매는 용매계에서 용질로서 가장 극성 유기 헤테로원자 화합물을 유인하거나 이와 복합체화되도록 동조되거나 개질될 수 있다. 다른 구현예에서, 동조가능 용매는 훨씬 약한 극성, 예를 들면, 약한 쌍극자 모멘트를 갖는 유기 헤테로원자 화합물을 유인하도록 동조되거나 개질될 수 있다.

[0052] 압력 변경 이외에, 온도 변경이 동조가능 용매계의 평형을 동조하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 온도는 헤테

로사이클릭 화합물의 용해도에 영향을 주는데 사용될 수 있다. 헤테로사이클릭 화합물의 증가된 용해도는 용매-유기 시스템의 추출 및 선택성을 증가시킬 수 있으며, 그 때문에, 온도는 동조가능 용매를 미세동조하는데 사용될 수 있다.

[0053] 일부 구현예에 따라서 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법, 뿐만 아니라 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법에서, 탄화수소 공급원료, 예를 들면, 원유 또는 원유 분획은 용질로서 하나 이상의 유기 헤테로원자 화합물을 용매계로 유인하도록 개질시키거나 동조시킬 수 있는 동조가능 용매와 접촉될 수 있다. 탄화수소 공급원료의 동조가능 용매와의 접촉은 탄화수소 공급원료를 접촉기 또는 추출 용기 내로 공급하고, 수성 용매를 접촉기 또는 추출 용기 내로 공급하여 수성 용매의 탄화수소 공급원료와의 추출 혼합물을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 동조가능 용매는 가압된 이산화탄소, 물, 및 선택적인 조절제로부터 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 동조가능 용매는 탄화수소 공급원료와 미리 혼합되어 추출 혼합물을 형성할 수 있으며, 추출 혼합물은 추출 용기로 공급될 수 있다. 용매계의 압력 변화는 용질로서 특정 유기 헤테로원자 화합물을 용매계 내로 유인하도록 동조가능 용매를 동조하는데 사용될 수 있다. 따라서, 본 방법은 적어도 1종의 유기 헤테로원자 화합물과 용해 복합체를 선택적으로 형성하기 위해 수성 용매와 함께 동조되는 추출 용기 내의 추출 혼합물의 추출-용기 압력 및 추출-용기 온도를 확립하는 것을 포함할 수 있다.

[0054] 수성상 이산화탄소의 용해도는 일부 구현예에 따르는 방법에 이용된 용매계의 압력의 증가와 관련하여 증가할 수 있다. 또한, 수중 가스상 이산화탄소의 용해도는 용매계의 온도가 감소함에 따라 증가한다. 그러나, 구현예에 따라서, 용매계 내의 이산화탄소의 초임계 행동을 유지하기 위해, 용매계의 온도 및 압력은 이산화탄소의 임계 온도 및 압력을 초과하여 유지될 수 있다. 그 결과, 동조가능 용매에서 이산화탄소 및 물의 조합된 효과는, 용매가 용질로서 탄화수소 공급원료로부터의 헤테로원자 화합물을 용매계 내로 유인하거나 이와 복합체화하는데 사용되게 하는 독특한 특성을 달성한다.

[0055] 본 명세서의 구현예에 따른 동조가능 용매계에서의 이산화탄소는 헤테로원자 화합물 추출 또는 분리 공정에서 다중 역할을 할 수 있다. 초임계 이산화탄소가 탄화수소 공급원료를 통해 확산될 수 있으며, 그 이유는 그것이 다른 용매보다 양호한 확산성 및 더 낮은 점도를 가지고, 이는 이산화탄소가, 용질로서 유기 헤테로원자 화합물을 용매계로 유인하는 물질 이동을 더 우수하게 개시할 수 있게 하기 때문이다. 예를 들면, 구현예에서, 헤테로원자 화합물의 극성 성질은 일반적으로 유기물을 용매의 가역적 수성상으로 이동시킬 수 있다.

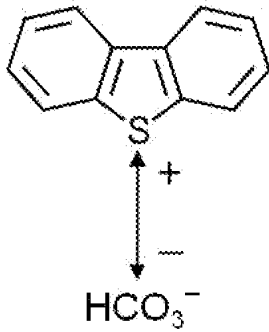
[0056] 일부 구현예에서, 용매계의 온도, 용매계의 압력, 또는 둘 모두는, 다소간 이온, 예를 들면, HCO_3^- 을 함유하기 위해 용매계를 동조시켜 조정될 수 있고, 그렇게 함으로써 용매계를 극성 내화성 헤테로원자 화합물에 대해 다소간 매력적인 것으로 만들거나 용매계의 능력을 동조시켜 동조가능 용매와 유기 헤테로원자 화합물 사이에 복합체를 형성한다. 표적 헤테로원자 화합물 성분, 예를 들면, 표적 유기 황 화합물, 표적 유기 질소 화합물, 표적 유기금속 화합물, 또는 이들의 조합을 제거하기 위해, 특정 예컨대 비점, 뿐만 아니라 표적 헤테로원자 화합물 자체의 화학 구조는, 용매계의 선택성을 야기하는 온도 및 압력 파라미터에 영향을 줄 수 있다. 다양한 구현예에서 탄화수소 공급원료로부터 제거될 수 있는 헤테로원자 화합물의 비-제한적인 예는 피롤, 피리딘, 퀴놀린, 인돌, 카바졸, 벤조티오펜, 티오펜, 디벤조티오펜, 7,8,9,10-테트라하이드로-벤조[b]나프토[2,3-d]티오펜, 니켈-테트라페닐-포르피린, 및 바나딜-테트라페닐-포르피린을 포함한다. 구체적으로 열거된 헤테로원자 화합물은 단지 예시적인 것이고, 본 개시내용의 구현예에 따라 제거될 수 있는 모든 헤테로원자 화합물의 총망라한 목록인 것으로 의도되지 않은 것으로 이해되어야 한다.

[0057] 다양한 구현예에 따른 탄화수소 공급원료로부터 제거될 수 있는 헤테로원자 화합물은 다양한 화학 구조를 가질 수 있다. 따라서, 탄화수소 공급원료로부터 제거될 수 있는 화합물은 예를 들면, 용매계의 압력 및/또는 온도의 동조에 필요한 용매 동조의 적절한 양에 영향을 줄 것이고 그것을 결정할 수 있다. 추가로, 구현예에서, 특정 유기 헤테로원자 화합물을 탄화수소로부터 분리하기 위한 동조가능 용매의 선택은 추출 혼합물의 상 분리로부터 생긴, 탄화수소 상으로부터 용매 상으로의 유기 헤테로원자 화합물의 물질 전달에 영향을 줄 수 있다.

[0058] 동조가능 용매의 단일 스트림 또는 일련의 스트림은 헤테로원자 화합물, 예를 들면, 유기 황 화합물, 유기 질소 화합물, 및/또는 유기금속 화합물, 탄화수소로부터 선택적으로 분리하기 위해 사용될 수 있다. 구현예에서, 분리는 일련의 십자류 또는 역류 접촉기 또는 추출 용기, 예를 들면, 충전층 접촉기, 유동층 접촉기, 및 배플드 접촉기에서 동조가능 용매 및 탄화수소를 움직이게 해서 진행될 수 있다.

[0059] 이론에 의해 구속되기를 바라지 않지만, 다양한 유기 헤테로원자 화합물이 극성을 가지기 때문에, 동조가능 용매에 존재하는 HCO_3^- 이온의 활성을 통해 탄화수소 상으로부터 용매의 수성상으로 분리될 수 있는 것으로

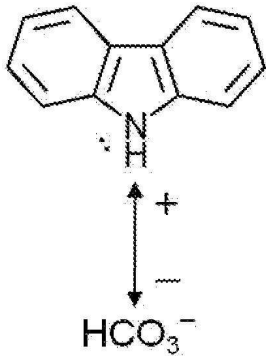
믿는다. 일시적 복합체가 극성 헤테로원자 화합물과 HCO_3^- 이온 사이에 형성될 수 있는 것으로 믿는다. 예들 들면, 디벤조티오펜과 HCO_3^- 사이에 형성된 일시적 복합체가 아래에서 보여진다:



[0060]

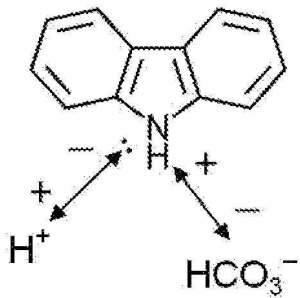
[0061]

질소를 함유하는 유기 헤테로원자 화합물은 극성 행동을 또한 가질 수 있다. 그러나, 유기 황 화합물과는 달리, HCO_3^- 또는 H^+ 가 유기 질소 화합물을 유인할 수 있는 것은, 어떤 화합물에서, 질소 결합이 양성 또는 음성 극성을 가질 수 있기 때문이다. 예들 들면, 카바졸에서, N-H 결합은 양성 또는 음성 극성 상에서 일어날 수 있고, 따라서, 하기 복합체는 동조가능 용매와 카바졸 사이에 형성될 수 있다:



[0062]

; 또는



[0063]

[0064]

헤테로원자 복합체의 상기 묘사는 단지 예시적인 것이고 본 명세서의 임의의 구현예의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 유사한 반응 기전은 다른 유기 헤테로원자 화합물 예들 들면, 유기 황-함유 헤테로사이클릭 화합물, 유기 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물, 및 유기금속 화합물의 분리에 대해 생길 수 있다.

[0065]

헤테로원자 화합물로부터 조 분획을 제거 또는 추출하기 위한 동조가능 및 전환가능 스마트한 용매계는 심각한 처리 문제 없이 비독성, 비가연성, 재활용성, 환경적으로 친화적이고 조 분획의 교차-오염의 발생을 허용하지 않는다. 아래에서 더 상세히 기재되는 바와 같이, 일단 헤테로원자 화합물이 탄화수소 공급원료로부터 제거되면, PAH는 양성자성 공용매를 임의로 함유하는 비양성자성 용매 시스템에서 수득한 헤테로원자-화합물 걸쭉 스트림으로부터 또한 회수될 수 있다. PAH 및 헤테로원자 화합물 둘 모두는 비양성자성 용매 시스템에서 일반적으로 가용성이 있기 때문에, 한편 헤테로원자 화합물 (이지만 PAH 아님)은 일부 구현예에 따른 추출 시스템 (1)에서 이산화탄소를 포함하는 동조가능 용매계에서 가용성이 있고, 헤테로원자 화합물은 먼저 탄화수소 공급원료로부터, 그 다음 PAH 화합물로부터 제거된다.

[0066]

탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법, 뿐만 아니라 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 탄화수

소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예에서 시행될 수 있는 도 1의 추출 시스템(1)을 다시 언급하면, 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100)는 도 2에서 도식적으로 보여진 단계적인 HC 추출 시스템(101)으로서 구성될 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 도 1의 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100)는 도 4에서 도식적으로 보여진 후-분리 HC 추출 시스템(102)로서 구성될 수 있다. 단계적인 HC 추출 시스템(101) 및 후-분리 HC 추출 시스템(102) 둘 모두는, 도 3의 추출 용기(120)가 하나의 예시적인 구현예인 다중 추출 용기 (예컨대 120, 120a, 120b, 120c, 120d)를 포함한다.

[0067] 단계적인 HC 추출 시스템(101)에서, 탄화수소 공급원료(10)는 헥테로원자 화합물의 다중 추출에 적용되며, 여기서 각 추출은 그것의 극성에 따라 헥테로원자 화합물의 일부를 제거한다. 헥테로원자-화합물 걸뿔 스트림은 헥테로원자 화합물의 다중 추출 후 단계적인 HC 추출 시스템(101)을 떠난다. 후-분리 HC 추출 시스템(102)에서, 탄화수소 공급원료(10)는 실질적으로 모든, 예컨대 80% 내지 100%, 90% 내지 100%, 95% 내지 100%, 98% 내지 100%, 또는 98% 내지 99%의 헥테로원자 화합물의 초기 추출에 적용된다. 헥테로원자-화합물 걸뿔 스트림은 초기 추출 후 후-분리 HC 추출 시스템(102)을 떠나고, 헥테로원자-화합물 풍부 스트림(20)은 하나 이상의 추가 부분의 헥테로원자 화합물을 그것의 극성에 따라서 제거하는 추가의 추출에 적용된다.

[0068] 일부 구현예에 따르는 헥테로원자-화합물 추출 시스템(100) (도 1)은, 단계적인 HC 추출 시스템(101) (도 2)으로 구성되든 후-분리 HC 추출 시스템(102) (도 4)으로 구성되든, 적어도 하나의 추출 용기(120)를 포함한다. 추출 용기(120)의 예시적인 구현예는 도 3에서 제공된다. 추출 용기(120)는 추출-용기 몸체(500)를 포함한다. 추출 공급물(15)은 추출-용기 몸체(500)의 최하부로, 예컨대 최하부 분무 노즐(512)에 의해 도입될 수 있다. 일부 구현예에서, 추출 공급물(15)은 추출 공급물(15)의 추출-용기 몸체(500) 내로의 도입 전에 형성된 동조가능 용매 및 탄화수소 공급원료의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 도 2에 도시된 바와 같이, 탄화수소 공급원료(10)는 제1 3-방향 밸브(110a)에서 제1 용매 투입(145a)으로부터의 동조가능 용매와 혼합되어 제1 추출 공급물(15a)을 형성한 후 제1 추출 용기(120a) 내로 도입될 수 있다. 다른 구현예에서, 추출 공급물(15)은 탄화수소 공급원료일 수 있으며, 이로써 탄화수소 공급원료의 혼합은 추출-용기 몸체(500) 내에서 일어난다. 동조가능 용매 공급물(18)은 동조가능 용매를 추출-용기 몸체(500)의 최상부에 예컨대 최상부 분무 노즐(514)을 통해 도입할 수 있다.

[0069] 도 3을 언급하면, 추출 공급물(15)이 추출-용기 몸체(500)로 도입됨에 따라, 추출 공급물(15) 중 탄화수소의 액적 및 스프레이는 예컨대 분무 추진력에 의해, 그리고 추출-용기 몸체(500)의 최하부를 충전함으로써 상향으로 유동할 수 있다. 동조가능 용매 공급물(18)로부터 동조가능 용매의 액적 및 스프레이는 예컨대 분무 추진력 및 중력에 의해 추출-용기 몸체(500)에서 하향으로 유동할 수 있다. 일부 구현예에서, 추출 공급물(15) 및 동조가능 용매는 동조가능 용매의 밀도가 추출 공급물(15)에서 탄화수소의 밀도보다 더 크도록 맞추어질 수 있다. 이러한 밀도 차이는 동조가능 용매가 추출 공급물(15)의 성분과 접촉하고 탄화수소 상을 통해 횡단하게 할 수 있다. 따라서, 구현예에서, 추출 공급물(15) 및 동조가능 용매는 추출-용기 몸체(500) 내에서 역류 접촉으로 진행되며, 그렇게 함으로써 추출 공급물(15) 및 동조가능 용매 사이의 접촉 체류 시간을 증가시킨다. 추출-용기 몸체(500)는 임의로 배플(505) 또는 회전 혼합 장치 (도시되지 않음)와 같은 구조물을 포함하여 추출 공급물(15) 성분의 동조가능 용매와의 혼합을 용이하게 할 수 있다.

[0070] 일부 구현예에서, 추출 공급물(15)의 성분 및 동조가능 용매로부터 유도된 액적은 합쳐져 별개의 균질 상을 형성할 수 있다. 추출 공급물(15)의 탄화수소가 동조가능 용매보다 더 고밀도인 구현예에서, 추출-용기 몸체(500) 내로 이들 성분의 유동은 역전될 수 있다 (즉, 추출 공급물(15)은 추출-용기 몸체(500)의 최상부로 도입될 수 있고, 동조가능 용매 공급물(18)은 추출-용기 몸체(500)의 최하부로 도입될 수 있다). 추출 공급물(15) 및 동조가능 용매 사이의 접촉 동안, 유기 헥테로원자 화합물은, 예를 들면, 동조가능 용매와 복합체를 형성함으로써 용질로서 동조가능 용매의 용매 상 내로 유인될 수 있다. 따라서, 일정 기간 동안 추출 공급물(15) 및 동조가능 용매를 상호작용시킨 후, 헥테로원자-화합물 걸뿔 스트림(17)은 추출-용기 몸체(500)의 중간으로부터 추출될 수 있다. 유기 헥테로원자 화합물이 풍부한 동조가능 용매는 헥테로원자-화합물 풍부 스트림(125)으로서 추출-용기 몸체(500)의 최하부로부터 제거될 수 있다.

[0071] 추출 용기(120) 내 추출 공급물(15) 및 동조가능 용매의 접촉 동안, 추출-용기 몸체(500) 내부의 압력 및/또는 온도는, 추출 공급물(15)에서 가장 극성 성분을 유인하는 이온을 갖도록 용매를 동조하기 위해 개질될 수 있다. 표적 유기 헥테로원자 화합물, 예를 들면, 유기 황 헥테로사이클릭 화합물, 유기 질소 헥테로사이클릭 화합물, 및 유기금속 화합물은 천연적으로 분자 구조 내에 극성을 갖는다. 이들 화합물의 상대적인 극성은 다양할 수 있다. 예를 들면, 일부 유기금속 화합물은 황-함유 헥테로사이클릭 화합물 또는 질소-함유 헥테로사이클릭 화합물보다 더 극성 행동을 나타낼 수 있다 (즉, 더 높은 극성을 가질 수 있다). 예시적인 헥테로사이클릭 화합물의

극성 행동을 실증하기 위해, 디벤조티오펜이 그것의 다른, 결합된 탄소 원자보다 더 전기양성인 황 원자를 갖는다고 간주된다. 특히, 디벤조티오펜의 비편재화된 전자는 그것의 고리 구조의 내부로 이동될 수 있으며, 따라서, 황 원자의 외부 셸도 또한 전자쪽으로 내부에서 이동될 수 있다. 그 결과, 고리에 부착된 황 원자는 전기양성이 되고, 디벤조티오펜에 극성 특성을 제공한다.

[0072] 도 3에 대해 다시 언급하면, 추출-용기 몸체(500)에서 추출 공급물(15) 및 동조가능 용매의 접촉 동안, 추출 공급물(15)의 헤테로원자-화합물 결핍 스트림(17) 및 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(125)으로의 분리가 달성된 다중 상이 형성된다. 특히, 추출-용기 몸체(500)에 체류하는 유체는 4개의 상 영역(510, 520, 530, 및 540)으로 분할될 수 있다. 각각의 상 영역은 도 3에서 점선으로 표시된 상 경계(515, 525, 535)에 의해 인접한 상 영역(들)으로부터 분리된다. 일부 구현예에 따르면, 추출-용기 몸체(500)의 최상부는 동조가능 용매로부터의 초임계 및 아임계 이산화탄소를 포함하거나 이로 본질적으로 구성된 용매 상(510)을 포함할 수 있다. 상 경계(515) 아래는 결핍 상(520)이고, 그것은 헤테로원자 화합물 및 이산화탄소가 결핍된 탄화수소를 포함할 수 있다. 구현예에서, 추출-용기 몸체(500)로부터 추출된 헤테로원자-화합물 결핍 스트림(17)은 결핍 상(520)으로부터 추출될 수 있다. 상 경계(525) 아래는 혼합상(530)이며, 그것은 수성 이산화탄소, 물, 수소 이온, 카본산, 탄화수소, 및 초임계 이산화탄소의 혼합물을 포함할 수 있다. 추출 용기의 최하부에는 풍부 상(540)이 있으며, 그것은 수성 이산화탄소, 수소 이온, 물, 카본산, 및 용질로서 헤테로원자 화합물이 풍부한 용매를 포함할 수 있다. 추출 용기로부터 추출된 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(125)은 풍부 상(540)으로부터 추출될 수 있다.

[0073] 추출-용기 몸체(500) 내 상의 발생은 추출-용기 몸체(500) 내부의 용매계의 압력에 영향을 받을 수 있다. 예를 들면, 유기 헤테로원자 화합물 및 동조가능 용매 사이의 복합체는 용매계에서 압력 증가 또는 감소에 의해 유도될 수 있다. 이론에 의해 구속되기를 바라지 않지만, 동조가능 용매 상의 압력 증가는 $H_2CO_3(aq)$ 및 $H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$ 사이의 평형의 이동을 촉진하는 것으로 여겨진다. 또한, 수중 이산화탄소의 용해도는 용매계의 온도가 증가함에 따라 증가한다. 그러나, HCO_3^- 및 헤테로원자 화합물 사이에 착물이 형성되면, 반응은 CO_2 가 수중에서 $H_2CO_3(aq)$ 을 형성하도록 촉진되며, 그것은 $H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$ 으로 해리하여 $HCO_3^-(aq)$ 의 농도를 유지시킬 수 있다. 따라서, 평형은, $H_2CO_3(aq)$ 의 상응물의 $H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$ 으로의 해리를 통해 착물을 형성한 직후 확립된다. 따라서, 구현예에서, 추출-용기 몸체(500) 중 압력의 증가는 하나의 $HCO_3^-(aq)$ 이온과 한 분자의 유기 헤테로원자 화합물 사이에 복합체의 형성을 촉진한다. 유사하게, 압력의 감소는 상기 기전을 반대 방향으로 유도할 것이며, 이온과 유기 헤테로원자 화합물 사이에 복합체의 형성을 감소시키거나 용액에 이미 존재하는 임의의 복합체를 분해할 것이다. 따라서, 유기 헤테로원자 화합물이 용매로부터 배출될 수 있거나 또는 압력의 감소에 의해 응집되게 할 수 있거나 용매 밖으로 침전되게 할 수 있음이 명백하다.

[0074] 추출-용기 몸체(500)에 적용되는 압력은 사용되고 표적 유기 헤테로원자 화합물을 추출하기 위해 추구된 동조가능 용매에 따라 변동될 수 있다. 일부 구현예에서, 압력은 특정 헤테로원자 화합물의 극성에 따라서 특정 유기 헤테로원자 화합물을 유인하도록 어느 정도 HCO_3^- 를 생산하기 위해 변동될 수 있다. 예시적인 구현예에서, 헤테로원자 화합물의 추출 동안 추출-용기 몸체(500) 중 압력은 약 2 bar 내지 약 300 bar, 예컨대 약 20 bar 내지 약 275 bar일 수 있다. 일부 구현예에서, 수축기(contractor) 중 압력은 약 50 bar 내지 약 250 bar, 예컨대 약 75 bar 내지 약 225 bar일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 추출 용기 중 압력은 약 100 bar 내지 약 200 bar일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 수축기 중 압력은 약 125 bar 내지 약 175 bar일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 추출 용기 중 압력은 약 2 bar 내지 약 20 bar, 예컨대 약 18 bar일 수 있다. 상기 범위가 개시된 종점들 사이의 각 점을 포함하는 것으로 의도되며, 2 bar 내지 300 bar 사이의 각 압력 점이 본 개시내용에 구상되는 것으로 이해되어야 한다.

[0075] 추출 용기(120) 중 온도는 사용되고 표적 유기 헤테로원자 화합물을 추출시키는 동조가능 용매에 따라 변동될 수 있다. 이산화탄소가 동조가능 용매인 구현예에서, 추출 용기(120) 중 온도는 이산화탄소의 임계 온도보다 더 높거나 이와 같은 온도, 예컨대 이산화탄소의 임계 온도보다 약 20 °C 더 높은 온도일 수 있다. 일부 구현예에서, 추출 용기(120) 중 온도는 이산화탄소의 임계 온도 위로 약 40 °C보다 더 높거나 약 40 °C일 수 있으며, 예컨대 이산화탄소의 임계 온도보다 약 60 °C 더 높을 수 있다. 구현예에서, 추출 용기(120) 중 온도는 약 150 °C보다 낮거나 이와 같을 수 있으며, 예컨대 약 80 °C보다 더 낮거나 이와 같을 수 있다.

[0076] 도 2에 대해 언급하면, 단계적인 HC 추출 시스템(101)에서, 헤테로원자 화합물의 다중 부분은 탄화수소 공급원료(10)로부터 순차적으로 추출되며, 단계적인 HC 추출 시스템(101)으로부터 유래된 헤테로원자-화합물 결핍 스트림(30)은 헤테로원자 화합물의 다중 부분이 제거된 후 PAH 추출 시스템(300) (도 1)으로 전송된다. 단계적인 HC 추출 시스템(101)에서, 탄화수소 공급원료(10)는, 예를 들면, 제1 3-방향 밸브(110a)에서 제1 용매 투입(145a)으로부터의 동조가능 용매와 혼합되어 제1 추출 용기(120a) 내로 도입되는 제1 추출 공급물(15a)을 형성할 수 있다. 제1 추출 용기(120a)는 상기 기재된 도 3의 추출 용기(120)와 동일한 방식으로 구성될 수 있다. 탄화수소 공급원료(10)는 원유 또는 원유 분획, 특히 약 165 °C 내지 약 430 °C의 비점 범위를 갖는 원유 분획을 함유할 수 있다. 탄화수소 공급원료(10)는 높은 수준의 헤테로원자 화합물을 함유할 수 있다. 탄화수소 공급원료(10)의 온도는 탄화수소 공급원료(10)에 존재하는 헤테로원자 화합물의 유형에 따라 25 °C 내지 약 150 °C로 조정되거나 유지될 수 있다.

[0077] 제1 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(125a)은 제1 추출 용기(120a)를 벗어나 제1 이젝터 용기(130a)로 이동된다. 제1 이젝터 용기(130a)에서, 헤테로원자 화합물 및 동조가능 용매의 혼합물을 함유하는 제1 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(125a)은 감압되거나 냉각되어 헤테로원자 화합물이 용액으로부터 배출되도록 할 수 있다. 제1 이젝터 용기(130a)가 감압되면, 가역적 카본산은, 카본산이 수성 CO₂로 되돌아가고 헤테로원자 화합물이 용매 상으로부터 배출됨으로써 덜 산성이 된다. 일부 구현예에서, 제1 이젝터 용기(130a)의 감압은 배출 공정 동안 연속적으로 또는 반연속적으로 일어날 수 있다. 다른 구현예에서, 감압은 일련의 상이한 회수 용기에서 단계적으로 수행될 수 있어서 최소 극성 헤테로원자 화합물이 우선 배출되고, 그 다음 헤테로원자 화합물이 여과되거나 흡착된다.

[0078] 헤테로원자 화합물은 헤테로원자-화합물 분별기(200)로 전송될 제1 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150a)으로서 제1 이젝터 용기(130a) 밖으로 이동될 수 있다 (참고, 도 1). 일부 구현예에서, 제1 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150a)은 제1 이젝터 용기(130a)에서 헤테로원자 화합물을 여과하거나, 흡착제 위에 헤테로원자 화합물을 흡착시키거나 또는 방향족 용매에서 헤테로원자 화합물을 용매화합으로써 형성될 수 있다. 제1 이젝터 용기(130a) 중 동조가능 용매 성분 예컨대 이산화탄소 및 물은 제1 용매-재순환 스트림(135a)으로서 제1 용매 재생기(140a)로 전송될 수 있다. 이후 제1 용매 재생기(140a)는 제1 용매 투입(145a)을 통해 추가 부분의 탄화수소 공급원료(10)에 동조가능 용매를 다시 공급할 수 있다.

[0079] 제1 헤테로원자-화합물 결핍 스트림(17a)은 제1 추출 용기(120a)로부터 제2 3-방향 밸브(110b)로 이동되어 제2 용매 투입(145b)으로부터의 동조가능 용매와 혼합되고 제2 추출 공급물(15b)로서 제2 추출 용기(120b)로 전송된다. 제2 추출 공급물(15b)은 약 25 °C 내지 약 150 °C의 온도로 조정되거나 유지될 수 있다. 제2 추출 용기(120b)에서, 헤테로원자 화합물의 추가의 부분은 제2 추출 공급물(15b)로부터 제거된다. 일부 구현예에서, 제2 추출 용기(120b) 중 조건은 제1 추출 용기(120a) 중 제1 추출 공급물(15a)로부터 추출된 헤테로원자 화합물의 극성보다 더 낮은 정도의 극성을 갖는 헤테로원자 화합물의 추출을 표적화하도록 선택될 수 있다. 예를 들면, 제2 추출 용기(120b)의 압력은 제1 추출 용기(120a)에서 추출을 수행하는데 사용되는 것보다 더 높은 수준에서 유지될 수 있다. 제1 추출 용기(120a)에서의 제1 추출 공정과 유사하게, 제2 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(125b)은 제2 추출 용기(120b)로부터 제2 이젝터 용기(130b)로 이동된다. 제2 이젝터 용기(130b)는 감압된다. 제2 이젝터 용기(130b)가 감압되는 경우, 가역적 카본산은, 카본산이 수성 CO₂로 되돌아가고 헤테로원자 화합물이 용매 상으로부터 배출됨으로써 덜 산성이 된다. 일부 구현예에서, 제2 이젝터 용기(130b)의 감압은 배출 공정 동안 연속적으로 또는 반연속적으로 일어날 수 있다. 다른 구현예에서, 감압은 일련의 상이한 회수 용기에서 단계적으로 수행될 수 있어서 최소 극성 헤테로원자 화합물이 우선 배출되고, 그 다음 헤테로원자 화합물이 여과되거나 흡착된다.

[0080] 제2 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150b)은 헤테로원자-화합물 분별기(200) (참고, 도 1)로 전송될 수 있고, 제2 이젝터 용기(130b)에서 동조가능 용매의 성분은 제2 용매-재순환 스트림(135b)으로서 제2 용매 재생기(140b)로 전송될 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150b)은 제2 이젝터 용기(130b)에서 헤테로원자 화합물을 여과하거나, 흡착제 위로 헤테로원자 화합물을 흡착시키거나, 또는 방향족 용매에서 헤테로원자 화합물을 용매화합으로써 형성될 수 있다. 이후 제2 용매 재생기(140b)는 제2 용매 투입(145b)을 통해 추가 부분의 제1 헤테로원자-화합물 결핍 스트림(17a)에 동조가능 용매를 다시 공급할 수 있다.

[0081] 제2 헤테로원자-화합물 결핍 스트림(17b)은 제2 추출 용기(120b)로부터 제3 3-방향 밸브(110c)로 이동되어 제3 용매 투입(145c)으로부터의 동조가능 용매와 혼합되고 제3 추출 공급물(15c)로서 제3 추출 용기(120c)로 전송된다. 제3 추출 공급물(15c)은 약 25 °C 내지 약 150 °C의 온도로 조정되거나 유지될 수 있다. 제3 추출 용기

(120c)에서, 추가의 부분의 헤테로원자 화합물은 제3 추출 공급물(15c)로부터 제거된다. 일부 구현예에서, 제3 추출 용기(120c) 중 조건은 제1 추출 용기(120a) 중 제1 추출 공급물(15a), 및 제2 추출 용기(120b) 중 제2 추출 공급물(15b)로부터 추출된 헤테로원자 화합물의 극성보다 더 낮은 정도의 극성을 갖는 헤테로원자 화합물의 추출을 표적화하도록 선택될 수 있다. 예를 들면, 제3 추출 용기(120c)는 제1 추출 용기(120a) 및 제2 추출 용기(120b)에서 추출을 수행하는데 사용된 압력보다 더 높은 압력에서 유지될 수 있다. 제1 추출 용기(120a)에서의 제1 추출 공정과 유사하게, 제3 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(125c)은 제3 추출 용기(120c)로부터 제3 이젝터 용기(130c)로 이동된다. 제3 이젝터 용기(130c)는 감압된다. 제3 이젝터 용기(130c)가 감압되는 경우, 가역적 카본산은, 카본산이 수성 CO₂로 되돌아가고 헤테로원자 화합물이 용매 상으로부터 배출됨으로써 덜 산성어 된다. 일부 구현예에서, 제3 이젝터 용기(130c)의 감압은 배출 공정 동안 연속적으로 또는 반연속적으로 일어날 수 있다. 다른 구현예에서, 감압은 일련의 상이한 회수 용기에서 단계적으로 수행될 수 있어서 최소 극성 헤테로원자 화합물이 우선 배출되고, 그 다음 헤테로원자 화합물이 여과되거나 흡착된다.

[0082] 제3 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150c)은 헤테로원자-화합물 분별기(200) (참고, 도 1)로 전송될 수 있으며, 제3 이젝터 용기(130c) 중 동조가능 용매의 성분은 제3 용매-재순환 스트림(135c)으로서 제3 용매 재생기(140c)로 전송될 수 있다. 일부 구현예에서, 제3 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150c)은 제3 이젝터 용기(130c)에서 헤테로원자 화합물을 여과하거나, 흡착제 위로 헤테로원자 화합물을 흡착시키거나, 또는 방향족 용매에서 헤테로원자 화합물을 용매화함으로써 형성될 수 있다. 이후 제3 용매 재생기(140c)는 제3 용매 투입(145c)을 통해 추가 부분의 제2 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(17b)에 동조가능 용매를 다시 공급할 수 있다.

[0083] 비제한적인 실증적인 구현예에서, 제1 추출 용기(120a)는 2 bar 내지 300 bar의 압력 P₁에서 작동되어 상대적으로 높은 극성을 갖는 헤테로원자 화합물을 표적화할 수 있다. 제2 추출 용기(120b)는 2 bar 내지 300 bar의 압력 P₂에서 작동되어 제1 추출 용기(120a)에서 추출된 헤테로원자 화합물의 극성보다 더 낮은 극성을 갖는 헤테로원자 화합물을 표적화할 수 있으며, 여기서 P₂ > P₁이다. 제3 추출 용기(120c)는 2 bar 내지 300 bar의 압력 P₃에서 작동되어 최초 탄화수소 공급원료에서 최저 극성을 갖는 헤테로원자 화합물을 표적화할 수 있으며, 여기서 P₃ > P₂ > P₁이다.

[0084] 제3 추출 용기(120c)로부터, 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(30)은 탄화수소 공급원료(10)에 존재하지만 모든 또는 상당한 부분 예컨대 80%, 90%, 95%, 99%, 또는 99.9%의 헤테로원자 화합물이 제거된, 실질적으로 다핵 방향족 탄화수소가 풍부한 탄화수소 상으로 발생한다. 단지 3개의 추출 용기, 즉, 제1 추출 용기(120a), 제2 추출 용기(120b), 및 제3 추출 용기(120c)만을 포함하는 단계적인 HC 추출 시스템(101)이 도 2에 실증되더라도, 더 많거나 더 적은 추출 용기가 이용될 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들면, 단계적인 HC 추출 시스템(101)은 단지 2개의 추출 용기만을 포함할 수 있거나, 고려된 단계적인 추출 시스템의 비용 효율성에 따라, 4개, 5개, 10개, 20개 또는 20개 초과 추출 용기를 포함할 수 있다. 특히, 수많은 클래스의 헤테로원자 화합물 (이들 모두는 정량가능한 극성 정도가 다르다)이 표적화된 경우 3개 초과 추출 용기가 유리할 수 있으며, 이로써 추출 용기 중 동조가능 용매의 조건은 각 개별적인 추출 용기에서 상기 클래스 중 하나를 추출하도록 정확하게 맞추어질 수 있다.

[0085] 도 4에 대해 언급하면, 후-분리 HC 추출 시스템(102)은, 후-분리 HC 추출 시스템(102)에서, 탄화수소 공급원료(10)가, 탄화수소 공급원료(10)에 존재하는 실질적으로 모든 헤테로원자 화합물의 초기 추출에 적용된다는 점에서 도 2의 단계적인 HC 추출 시스템(101)의 변형이다. 후-분리 HC 추출 시스템(102)에서, 탄화수소 공급원료(10)는 용매 투입(145)으로부터의 동조가능 용매와 3-방향 밸브(110)에서 혼합되고 추출 공급물(15)로서 추출 용기(120)로 이동될 수 있다. 추출 용기(120) 중 압력 및 온도 조건은 동조가능 용매를 동조하도록 조정될 수 있으며, 이로써 추출 공급물(15) 중 실질적으로 모든 헤테로원자 화합물은 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(20)으로서 추출 용기(120)를 떠나는 수성상에서 용매화되고, 반면 추출 스트림의 PAH 성분은 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(30)으로서 추출 용기(120)를 떠나는 유기상에서 유지된다. 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(30)은 추출 용기(120)로부터 PAH 추출 시스템으로 이동될 수 있다 (참고, 도 1). 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(20)은 제1 3-방향 밸브(110a)에서 제1 용매 투입(145a)으로부터의 동조가능 용매와 혼합된 후 제1 추출 용기(120a)로 이동되어 제1 추출 공급물(15a)을 형성할 수 있다.

[0086] 도 4의 예시적인 구현예에서, 단계적인 HC 추출 시스템(101)에서와 달리, PAH가 거의 없는 제1 추출 공급물(15a)은 제1 추출 용기(120a), 제2 추출 용기(120b), 및 제3 추출 용기(120c)에서 헤테로원자 화합물의 다중 추출에 적용될 수 있다. 추출 용기(120a, 120b, 120c)로부터의 헤테로원자-화합물 풍부 스트림(125a, 125b,

125c)은 각 이젝터 용기(130a, 130b, 130c)로 전송되고, 이들 각각으로부터 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150a, 150b, 150c)은 헤테로원자-화합물 분별기(200) (참고, 도 1)로 전송된다. 이젝터 용기(130a, 130b, 130c)로부터, 용매-재순환 스트림(135a, 135b, 135c)은 용매 재생기(140a, 140b, 140c)로 전송되어 용매 투입(145a, 145b, 145c) 및 3-방향 밸브(110a, 110b, 110c)를 통해 추출 용기(120a, 120b, 120c)로 다시 재도입될 수 있다.

[0087] 도 2의 단계적인 HC 추출 시스템(101)과 마찬가지로, 도 4의 후-분리 HC 추출 시스템(102)은 단지 3개의 추출 용기, 즉, 제1 추출 용기(120a), 제2 추출 용기(120b), 및 제3 추출 용기(120c)만을 포함하는 것으로 실증되었고, 더 많거나 더 적은 추출 용기가 이용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들면, 후-분리 HC 추출 시스템(102)은 단지 2개의 추출 용기를 포함할 수 있거나, 또는 고려된 단계적인 추출 시스템의 비용 효율성에 따라, 4개, 5개, 10개, 20개 또는 20개 초과 추출 용기를 포함할 수 있다. 특히, 수많은 클래스의 헤테로원자 화합물(이들 모두는 정량가능한 극성 정도가 다르다)이 표적화된 경우 3개 초과 추출 용기가 유리할 수 있으며, 이로써 추출 용기 중 동조가능 용매의 조건은 각 개별적인 추출 용기에서 상기 클래스 중 하나를 추출하도록 정확하게 맞추어질 수 있다.

[0088] 도 1 및 5에 대해 언급하면, 추출 시스템(1)의 헤테로원자-화합물 분별기(200)가 이하 기재될 것이다. 탄화수소 스트림으로부터 헤테로원자 화합물 및 PAH를 회수하는 방법에서, 헤테로원자-화합물 추출 시스템(100)으로부터의 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150)은 3-방향 밸브(210) 또는 다른 적합한 디바이스에서 HC 용매 스트림(235)에 함유된 HC-추출 용매계와 혼합되어 HC 분획화 스트림(155)을 형성할 수 있다. HC-추출 용매계는 헤테로원자-화합물 회수 스트림(150) 중 헤테로원자 화합물이 가용성인 임의의 용매, 특히 분리 공정 예컨대 분별 증류에 가장 도움이 되는 용매를 포함할 수 있다. 예시적인 구현예에서, HC-추출 용매계는 방향족 용매, N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0089] HC 분획화 스트림(155)은 분획화 용기(220) 내로 도입될 수 있으며, 여기서 HC 분획화 스트림(155)은 분리 공정을 겪는다. 일 구현예에서, 분리 공정은 HC 분획화 스트림(155) 중 다양한 헤테로원자 화합물 성분의 비점 차이에 의존적이다. 예를 들면, 분리 공정은 분별 증류를 포함할 수 있다. 분리 공정은 헤테로원자 화합물의 혼합물을 포함하는 HC 분획화 스트림(155)을 다중 헤테로원자-화합물 용질 분획(250a, 250b, 250c, 250d, 250e)으로 분리한다. 다중 헤테로원자-화합물 용질 분획(250a, 250b, 250c, 250d, 250e)은 각 헤테로원자-화합물 회수기(601a, 601b, 601c, 601d, 601e)에서 임의의 화학적으로 적합한 기술에 의해 회수될 수 있다. 일부 구현예에서, 헤테로원자-화합물 용질 분획(250a, 250b, 250c, 250d, 250e) 각각은 특정한 분자 구조의 매우 순수한 헤테로원자 화합물을 함유할 수 있다. 용매-재순환 스트림(225)은 HC 용매 스트림(235)을 통해 분획화 용기(220) 내로의 재도입을 위해 용매 재생기(230)로 유도될 수 있다.

[0090] 도 1 및 6에 대해 언급하면, 탄화수소 공급원료(10)로부터 유기 헤테로원자 화합물 및 PAH를 회수하는 방법은 헤테로원자-화합물 추출 시스템(100) 또는, 더 상세하게는, 헤테로원자-화합물 추출 시스템(100)의 추출 용기(120)로부터 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(30)을 PAH 추출 시스템(300) 또는, 더 상세하게는, PAH 추출 시스템(300)의 PAH 추출기(320)로 이동시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, PAH 추출기(320)는 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(30)이, 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(30)으로부터 PAH 화합물을 추출하는 제2 용매계와 조합되는 용기이다. 제2 용매계는, 예를 들면, PAH 용매 투입(425)과 유체 소통하는 3-방향 밸브(310)에서 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(30)과 혼합되어 PAH 추출기(320) 내로 도입되는 PAH 추출 공급물(35)을 형성할 수 있다. 제2 용매계는, 예를 들면, 방향족 용매, N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 또는 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 1종의 비양성자성 용매를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 용매는, 예를 들면, 양성자성 보조용매 예컨대 물 또는 아세트산을 추가로 포함할 수 있다.

[0091] PAH 추출기(320)에서, 예를 들면, 약 3 분 내지 약 2 시간의 충분한 체류 시간 후, 헤테로원자-화합물 걸뿔 스트림(30)의 성분의 상 분리가 발생하여 용매에서 PAH가 실질적으로 없는 PAH-걸뿔 상, 및 PAH 화합물의 혼합물의 PAH-풍부 상을 초래한다. PAH-걸뿔 상은, 예를 들면, 추가의 가공 예컨대 수소화처리를 위해 라피네이트 스트림(40)으로서 라피네이트 회수 용기(603)로 이동될 수 있다. PAH-풍부 상은 PAH 회수 스트림(350)으로서 PAH 분획화 용기(410)를 포함하는 PAH 분별기(400)로 이동될 수 있다. 따라서, PAH 회수 스트림(350)은 PAH 분획화 용기(410) 내로 도입될 수 있으며, 여기서 PAH 회수 스트림(350)은 분리 공정을 겪는다. 일 구현예에서, 분리 공정은 PAH 회수 스트림(350)에서 다양한 PAH 성분의 비점 차이에 의존적이다. 예를 들면, 분리 공정은 분별 증류를 포함할 수 있다. 분리 공정은 PAH 화합물의 혼합물을 포함하는 PAH 회수 스트림(350)을 다중 PAH 용질 분획(450a, 450b, 450c, 450d, 450e)으로 분리한다. 다중 PAH 용질 분획(450a, 450b, 450c, 450d, 450e)은 각 PAH-화합물 회수기(602a, 602b, 602c, 602d, 602e)에서 임의의 화학적으로 적합한 기술에 의해 회수될 수 있다.

일부 구현예에서, PAH 용질 분획(450a, 450b, 450c, 450d, 450e) 각각은 특정한 분자 구조의 매우 순수한 PAH 화합물을 함유할 수 있다. 용매-재순환 스트림(415)은, 예를 들면, PAH 용매 투입(425)을 통한 PAH 추출 시스템(300) 내로의 재도입을 위해 용매 재생기(420)로 유도될 수 있다. 일부 구현예에서, PAH 용질 분획(450a, 450b, 450c, 450d, 450e)은 임의의 잔류 용매에서 2-4 사이클 PAH 또는 3-4 사이클 PAH를 포함하거나, 이들로 본질적으로 구성되거나, 이들로 구성된다.

[0092] 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법, 및 유기 헤테로원자 화합물 및 다핵 방향족 탄화수소를 탄화수소 공급원료로부터 분리 또는 추출하는 방법의 구현예가 기재되었다. 상기 방법은 일반적으로 "비중래의 정제" 공정으로 기재될 수 있으며, 그 이유는 이들이 연속적인 분리 공정에서 원유 및 조 분획으로부터 끈질긴 헤테로원자 화합물의 일부 및 2-4 사이클 PAH 또는 3-4 사이클 PAH를 선택적으로 제거하여 종래의 석유 정제 공정과 통합되는 경우 조 분획의 수소화 처리 동안의 다수의 문제를 제거하기 때문이다. 추가로, 2-4 사이클 PAH 또는 3-4 사이클 PAH의 제거는 또한 수송 연료로부터의 미립자 방출 문제를 완화시킬 수 있다.

[0093] 상기에서 기재된 방법에 의해 추출된 헤테로원자 화합물 및 PAH 화합물은 더 중질의 조물질에 존재하며, 또한 수소화처리 조작 동안 골칫거리로 간주된다. 수소화처리 동안, 상기 화합물은 비싼 촉매의 불활성화에 기여하며, 또한 더 높은 온도에서 더 높은 수소 압력 하에 수행되는 가공을 필요로 한다. 게다가, 미반응된 잔존물 PAH는 미립자 형성에 전구체이며 오염에 기여한다. 기존의 정제시설 배치에서, 이들 헤테로사이클릭 분자의 전환은 원소 황을 초래하며, 이는 비용 및 처리 측면에서 환경적인 우려 사항이다. 반면에, 수소화처리 전 헤테로원자 화합물 및 PAH 화합물의 제거는 실제로 고강도의 수소화처리에 대한 필요성을 제거하고, 황 처리 비용, 관련된 환경 오염 및 자본 투자를 감소시킨다.

[0094] 조 분획으로부터 헤테로원자 화합물 및 PAH의 제거는 정제시설에서 수소화처리 작동의 동력학 및 비용을 개선할 수 있다. 유익하게는, 조 분획으로부터의 추출된 화합물은 정제화학약품, 생화학물질, 의약품, 및 유기 태양전지, 유기 전자 재료, 및 광전지 태양 에너지 저장용 물질용 공급원료로서 사용될 수 있다. 따라서, 이들 물질의 추출 및 회수는 예를 들면 새로운 세대의 생화학적 공급원료, 유기 반도체, 광전자장치 디바이스, 및 유기 태양전지용 화학물질을 생산하기 위한 공급원료로서 신규 영업 품목을 잠재적으로 개방할 수 있다.

[0095] 제1 측면에 따르면, 본 개시내용은 감소된 수준의 헤테로원자 화합물 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 갖는 탄화수소 라피네이트를 생산하는 방법을 제공한다. 본 방법은 약 165 °C 내지 약 430 °C의 비점 범위를 갖는 원유 분획을 함유하는 탄화수소 공급원료를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 원유 분획은 헤테로원자 화합물 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 포함한다. 본 방법은 헤테로원자 추출 시스템의 적어도 하나의 추출 용기에서 상기 탄화수소 공급원료로부터의 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 부분을 동조가능 용매로 추출하여 헤테로원자 화합물을 함유하는 헤테로원자-화합물 풍부 스트림 및 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 형성하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 동조가능 용매는 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 포함한다. 본 방법은 상기 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로부터의 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 용매계로 추출하여 탄화수소 라피네이트를 형성하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 용매계는 비양성자성 용매를 포함한다.

[0096] 제2 측면에 따르면, 본 개시내용은 제1 측면에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 부분을 상기 탄화수소 공급원료로부터 추출하는 단계는 상기 탄화수소 공급원료로부터 제1 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제1 부분을 추출하여 제1 공급물 스트림을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 헤테로원자 화합물의 제1 부분은 상기 제1 압력에서 작동되는 헤테로원자 추출 시스템의 제1 추출 용기에서 추출된다. 본 방법은 추가로, 상기 제1 공급물 스트림으로부터 상기 제1 극성보다 더 낮은 제2 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분을 추출하여 제2 공급물 스트림을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분은, 상기 헤테로원자 화합물의 제1 부분의 추출 후에, 상기 제1 압력보다 더 높은 제2 압력에서 작동되는 상기 헤테로원자 추출 시스템의 제2 추출 용기에서 추출된다. 본 방법은 추가로, 상기 제2 공급물 스트림으로부터 상기 제2 극성보다 더 낮은 제3 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제3 부분을 추출하여 상기 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 부분은, 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분의 추출 후에, 상기 제1 압력 및 제2 압력보다 더 큰 제3 압력에서 작동되는 상기 헤테로원자 추출 시스템의 제3 추출 용기에서 추출된다.

[0097] 제3 측면에 따르면, 본 개시내용은 제1 및 제2 측면에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 99 중량%는 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로 추출된다.

[0098] 제4 측면에 따르면, 본 개시내용은 제1 내지 제3 측면 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 비

양성자성 용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 및 방향족 화합물로부터 선택된다.

- [0099] 제5 측면에 따르면, 제1 내지 제4 측면 본 개시내용은 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 비양성자성 용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 및 방향족 화합물로부터 선택되고, 상기 용매계는 양성자성 보조용매를 추가로 포함한다.
- [0100] 제6 측면에 따르면, 본 개시내용은 헤테로원자 화합물 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 헤테로원자 화합물 및 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료로부터 추출하는 방법을 제공한다. 본 방법은 상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 포함하는 수성 용매로 추출하는 단계를 포함할 수 있다. 본 방법은 또한, 상기 헤테로원자 화합물의 모든 표적화된 부분은 상기 탄화수소 공급원료로부터 추출된 후에, 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 함유하는 헤테로원자-결핍 스트림을 PAH 추출기로 이동시키는 단계를 포함할 수 있다. 본 방법은 또한, 상기 PAH 추출기에서 비양성자성 용매를 포함하는 용매계로 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소를 상기 헤테로원자-결핍 스트림으로부터 추출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0101] 제7 측면에 따르면, 본 개시내용은 제6 측면에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 추출하는 단계는 하기를 포함한다: 제1 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제1 표적화된 부분을 제1 압력에서 작동되는 제1 추출 용기에서 추출하는 단계; 상기 제1 부분의 추출 후에, 제2 추출기에서 상기 헤테로원자 화합물의 제2 표적화된 부분을 추출하는 단계로서, 상기 제2 추출 용기는 제1 압력보다 더 큰 제2 압력에서 작동되고, 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분은 제1 극성보다 더 낮은 제2 극성을 갖는 단계; 및 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분의 추출 후에, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 표적화된 부분을 제3 추출 용기에서 추출하는 단계로서, 상기 제3 추출 용기는 상기 제1 압력 및 상기 제2 압력보다 더 큰 제3 압력에서 작동되고, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 부분은 제2 극성보다 더 낮은 제3 극성을 갖는 단계.
- [0102] 제8 측면에 따르면, 본 개시내용은 제6 또는 제7 측면에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 각 표적화된 부분의 추출은 추출 용기에 별도로 또는 혼합물로서 상기 탄화수소 공급원료 또는 상기 탄화수소 공급원료로부터 유도된 공급물 스트림; 및 상기 수성 용매를 공급하는 단계를 포함하고, 이로써 추출 용기 중 상기 탄화수소 공급원료 또는 상기 공급물 스트림과 상기 수성 용매와의 조합은 추출 혼합물을 형성한다. 본 방법은 추가로, 하기를 포함한다: 상기 수성 용매를 동조하여 상기 추출 혼합물 중 헤테로원자 화합물의 표적화된 부분을 갖는 용매 복합체를 선택적으로 형성하고, 이로써 상기 추출 혼합물은 적어도 헤테로원자-화합물 풍부 상 및 헤테로원자-화합물 결핍 상으로 분리되고, 상기 헤테로원자-화합물 풍부 상은 상기 용매 복합체를 함유하는 단계; 및 상기 추출 용기로부터의 헤테로원자-화합물 결핍 상을 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로서 제거하는 단계; 상기 추출 용기로부터의 상기 헤테로원자-화합물 풍부 상을 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로서 제거하는 단계; 및 임의로, 상기 추출 용기로부터의 헤테로원자-화합물 결핍 스트림을 상기 탄화수소 공급원료로부터 유도된 공급물 스트림으로서 상기 공급물 스트림으로부터의 헤테로원자 화합물의 추가의 표적화된 부분의 추출용 추가의 추출 용기로 이동시키는 단계.
- [0103] 제9 측면에 따르면, 본 개시내용은 제6 내지 제8 측면 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 수성 용매계의 동조 단계는 상기 추출 혼합물의 추출 압력 및 추출 온도를, 상기 헤테로원자 화합물의 표적화된 부분과의 용매 복합체를 선택적으로 형성하도록 상기 수성 용매를 함께 조절하는 추출 용기에서 확립하는 단계를 포함하고, 여기서 상기 추출 압력은 2 bar 내지 300 bar이고, 상기 추출 혼합물의 추출 온도는 이산화탄소의 임계 온도 초과 내지 약 150 °C인, 단계를 포함한다.
- [0104] 제10 측면에 따르면, 본 개시내용은 제6 내지 제9 측면 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 2 개의 표적화된 부분은 상기 탄화수소 공급원료로부터 제거되고, 그리고 상기 헤테로원자 화합물의 각 표적화된 부분을 상기 탄화수소 공급원료로부터 추출하는 단계는 추가로, 상기 헤테로원자-화합물 풍부 스트림을 각 이젝터 용기로 이동시키는 단계; 상기 각 이젝터 용기를 감압하여 상기 수성 용매 중 상기 헤테로원자 화합물의 용해도를 감소시키고 헤테로원자 화합물의 혼합물을 상기 수성 용매로부터 꺼내는 단계; 및 상기 헤테로원자 화합물의 혼합물을 상기 수성 용매로부터 분리하여 헤테로원자-화합물 회수 스트림을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0105] 제11 측면에 따르면, 본 개시내용은 제10 측면에 따른 방법을 제공하고, 하기의 단계들을 추가로 포함한다: 상기 헤테로원자-화합물 회수 스트림을 헤테로원자-화합물 분별기로 이동시키는 단계; 상기 분별기에서 상기 헤테로원자-화합물 회수 스트림 중 상기 헤테로원자 화합물의 혼합물을 다중 헤테로원자-화합물 용질 분획으로 분획

화하는 단계; 및 헤테로원자 화합물을 상기 헤테로원자-화합물 용질 분획으로부터 회수하는 단계.

- [0106] 제12 측면에 따르면, 본 개시내용은 제6 내지 제11 측면 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 탄화수소 공급원료로부터 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 추출하는 단계는 상기 탄화수소 공급원료로부터의 상기 헤테로원자 화합물의 하나의 표적화된 부분을 추출하는 단계를 포함하고, 상기 헤테로원자 화합물의 하나의 표적화된 부분은 상기 탄화수소 공급원료에 존재하는 헤테로원자 화합물의 90중량 % 초과를 포함한다.
- [0107] 제13 측면에 따르면, 본 개시내용은 제12 측면 에 따른 방법을 제공하고, 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로부터 추출하는 단계를 추가로 포함하고, 여기서 상기 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림은 상기 탄화수소 공급원료로부터의 상기 헤테로원자 화합물의 하나의 표적화된 부분의 추출 동안에 형성된 헤테로원자-화합물 풍부 스트림이다.
- [0108] 제14 측면에 따르면, 본 개시내용은 제12 또는 제13 측면 에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로부터 상기 헤테로원자 화합물의 각 표적화된 부분의 추출은 추출 용기에 별도로 또는 혼합물로서 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림 또는 상기 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림 으로부터 유도된 공급물 스트림; 및 가압된 이산화탄소 및 물로부터 형성된 이온성 액체를 포함하는 수성 용매 를 공급하고, 이로써 상기 탄화수소 공급원료 또는 상기 공급물 스트림과 상기 수성 용매와의 조합은 추출 혼합 물을 형성하는 단계를 포함한다. 본 방법은 추가로, 하기의 단계들을 포함한다: 상기 수성 용매를 동조하여 상 기 추출 혼합물 중 헤테로원자 화합물의 표적화된 부분을 갖는 용매 복합체를 선택적으로 형성하고, 이로써 상 기 추출 혼합물은 적어도 헤테로원자-화합물 풍부 상 및 헤테로원자-화합물 결핍 상으로 분리되고, 상기 헤테로 원자-화합물 풍부 상은 상기 용매 복합체를 함유하는 단계; 및 상기 추출 용기로부터의 헤테로원자-화합물 결핍 상을 헤테로원자-화합물 결핍 스트림으로서 제거하는 단계; 상기 추출 용기로부터의 상기 헤테로원자-화합물 풍 부 상을 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로서 제거하는 단계; 및 임의로, 상기 추출 용기로부터의 헤테로원자- 화합물 결핍 스트림을 상기 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로부터 유도된 공급물 스트림으로서 상기 공급물 스트림으로부터의 헤테로원자 화합물의 추가의 표적화된 부분의 추출용 추가의 추출 용기로 이동시키는 단계.
- [0109] 제15 측면에 따르면, 본 개시내용은 제12 내지 제14 측면 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 헤테로원자 화합물의 적어도 하나의 표적화된 부분을 상기 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로부터 추 출하는 단계는 하기의 단계들을 포함한다: 제1 극성을 갖는 상기 헤테로원자 화합물의 제1 표적화된 부분을 제1 압력에서 작동되는 제1 추출 용기에서 추출하는 단계; 상기 제1 부분의 추출 후에, 제2 추출기에서 상기 헤테로 원자 화합물의 제2 표적화된 부분을 추출하는 단계로서, 상기 제2 추출 용기는 제1 압력보다 더 큰 제2 압력에 서 작동되고, 상기 헤테로원자 화합물의 제2 부분은 제1 극성보다 더 낮은 제2 극성을 갖는 단계; 및 상기 헤테 로원자 화합물의 제2 부분의 추출 후에, 상기 헤테로원자 화합물의 제3 표적화된 부분을 제3 추출 용기에서 추 출하는 단계로서, 상기 제3 추출 용기는 상기 제1 압력 및 상기 제2 압력보다 더 큰 제3 압력에서 작동되고, 상 기 헤테로원자 화합물의 제3 부분은 상기 제1 극성보다 더 낮은 제3 극성을 갖는 단계.
- [0110] 제16 측면에 따르면, 본 개시내용은 제13 내지 제15 측면 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 헤테로원자 화합물의 각 표적화된 부분을 상기 PAH-결핍 헤테로원자-화합물 풍부 스트림으로부터 추출하는 단계 는 추가로, 헤테로원자-화합물 풍부 상을 각 이젝터 용기로 이동시키는 단계; 상기 이젝터 용기를 감압하여 상 기 수성 용매 중 상기 헤테로원자 화합물의 용해도를 감소시키고 헤테로원자 화합물의 혼합물을 상기 수성 용매 로부터 꺼내는 단계; 및 상기 헤테로원자 화합물의 혼합물을 상기 수성 용매로부터 분리하여 헤테로원자-화합물 회수 스트림을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0111] 제17 측면에 따르면, 본 개시내용은 제16 측면 에 따른 방법을 제공하고, 상기 헤테로원자-화합물 회수 스트림 을 헤테로원자-화합물 분별기로 이동시키는 단계; 상기 분별기에서 상기 헤테로원자-화합물 회수 스트림 중 상 기 헤테로원자 화합물의 혼합물을 다중 헤테로원자-화합물 용질 분획으로 분리하는 단계; 및 헤테로원자 화합물 을 상기 헤테로원자-화합물 용질 분획으로부터 회수하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0112] 제18 측면에 따르면, 본 개시내용은 제6 내지 제17 측면 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소의 추출 단계는 상기 PAH 추출기에서 상기 헤테로원자-화합물 결핍 상을 용매 계와 조합시키고, 이로써 상기 헤테로원자-화합물 결핍 상은 PAH-풍부 상 및 PAH-결핍 상으로 분리되는 단계를 포함하고, 상기 PAH-풍부 상은 다핵 방향족 탄화수소의 혼합물을 포함한다. 본 방법은 추가로, 상기 PAH 추출기 로부터의 PAH-풍부 상을 PAH 회수 스트림으로서 제거하는 단계; 및 상기 PAH 추출기로부터의 PAH-결핍 상을 결

필 라피네이트로서 제거하는 단계를 포함한다.

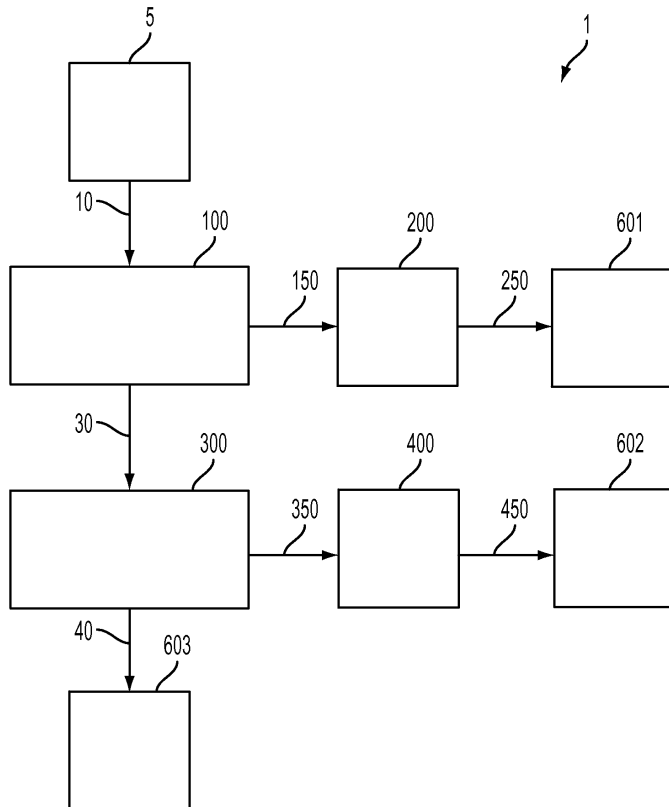
[0113] 제19 측면에 따르면, 본 개시내용은 제18 측면 에 따른 방법을 제공하고, 상기 PAH 회수 스트림을 PAH 분별기로 이동시키는 단계; PAH 분별기에서 PAH 회수 스트림 중 다핵 방향족 탄화수소의 혼합물을 다중 PAH 용질 분획으로 분리하는 단계; 및 다핵 방향족 탄화수소를 상기 PAH 용질 분획으로부터 회수하는 단계를 추가로 포함한다.

[0114] 제20 측면에 따르면, 본 개시내용은 제6 내지 제19 측면 중 임의의 하나에 따른 방법을 제공하고, 여기서 상기 헤테로원자 화합물은 피롤, 피리딘, 퀴놀린, 카바졸, 인돌, 니켈 테트라페닐포르피린, 바나딜 테트라페닐포르피린, 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 7,8,9,10-테트라하이드로-벤조[b]나프토[2,3-d]티오펜, 또는 이들의 조합을 포함하고; 그리고 상기 2-4 사이클 다핵 방향족 탄화수소는 벤즈안트라센, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 펜안트렌, 테트라센, 또는 이들의 조합을 포함한다.

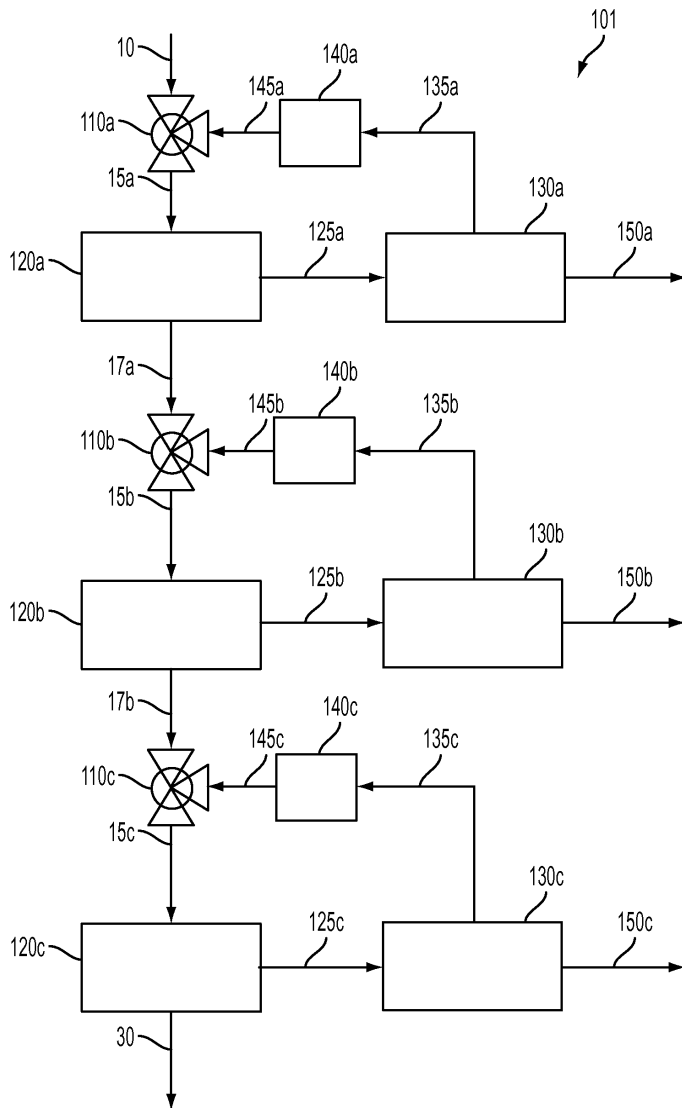
[0115] 청구된 요지의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 명세서에서 기재된 구현예에 대해 다양한 변형 및 변화가 가능하다는 것은 당해분야의 숙련자에게 분명해야 한다. 따라서 본 명세서는 본 명세서에서 기재된 다양한 구현예의 변형 및 변화를 포함하는 것으로 의도되고, 제공된 그와 같은 변형 및 변화는 첨부된 청구항들 및 그것의 동등물의 범위 내에 있다.

도면

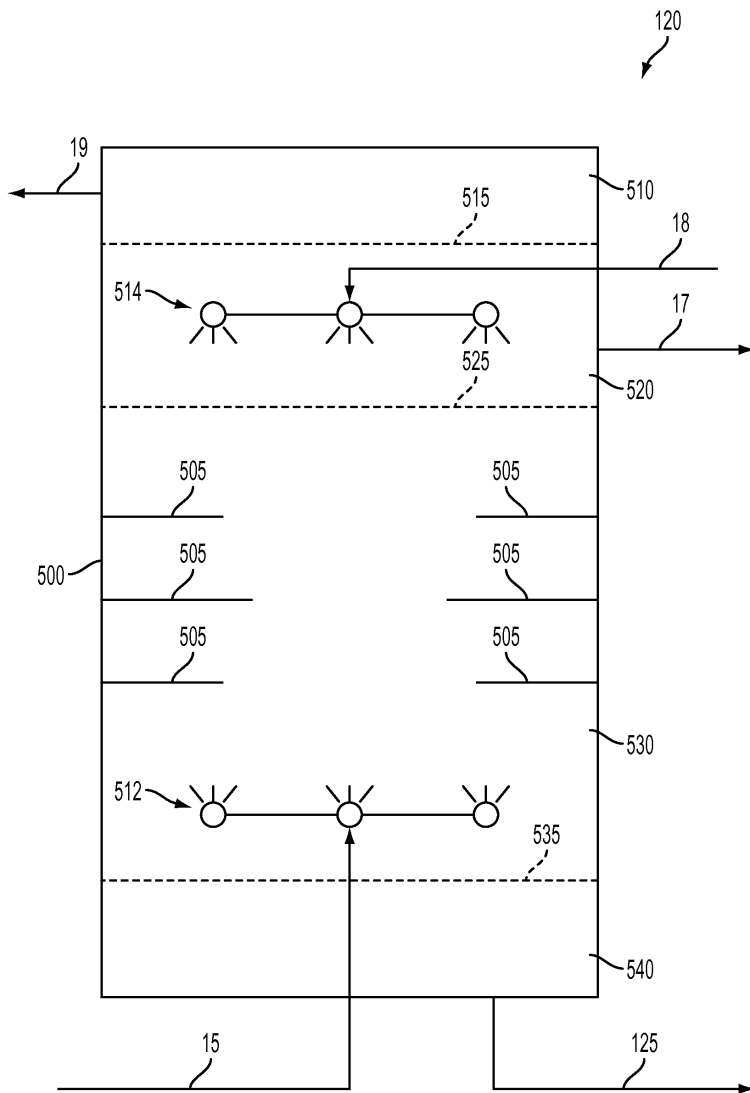
도면1



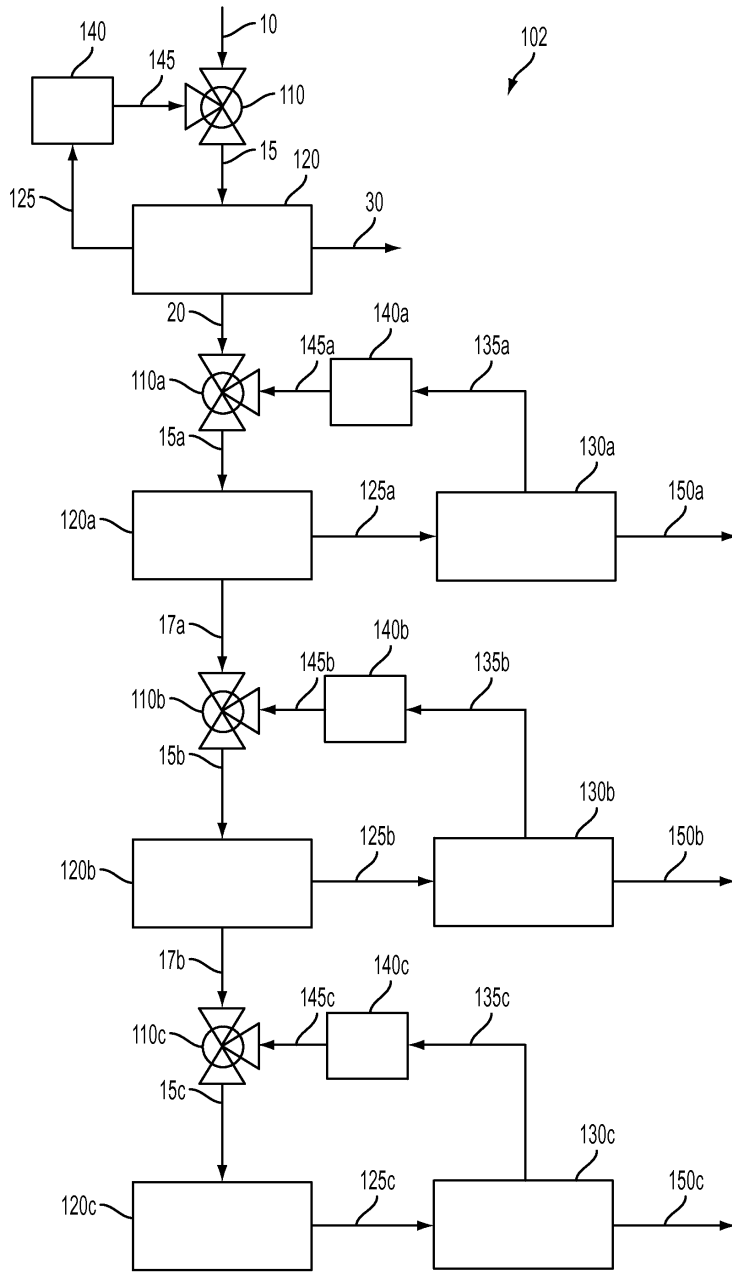
도면2



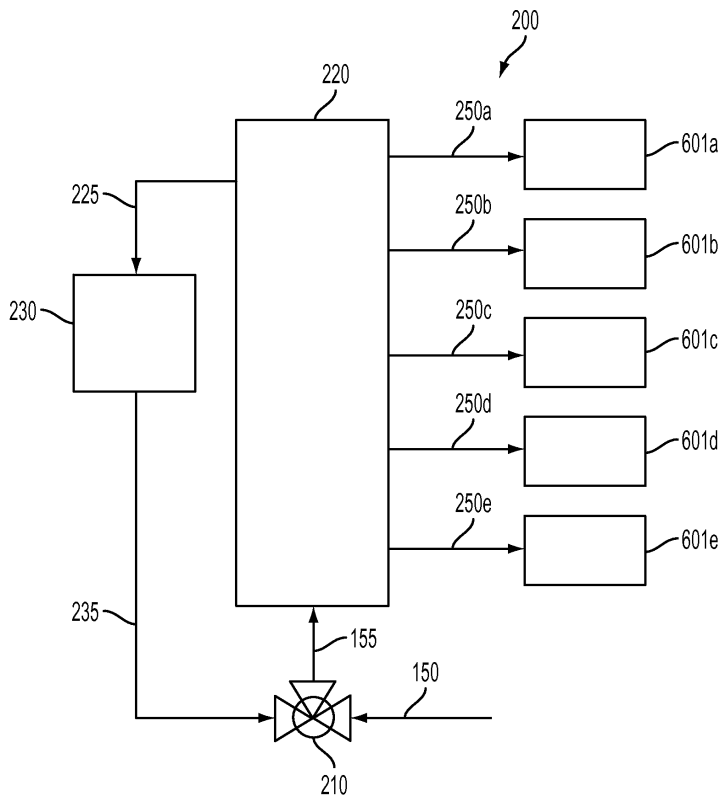
도면3



도면4



도면5



도면6

