



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103930525 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201280041312.6

(22)申请日 2012.06.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103930525 A

(43)申请公布日 2014.07.16

(30)优先权数据

13/181,043 2011.07.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/043118 2012.06.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/009440 EN 2013.01.17

(73)专利权人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 A·阿尔哈吉 A·布朗尼

O·R·克塞奥卢

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51)Int.Cl.

C10G 17/04(2006.01)

C10G 27/04(2006.01)

C10G 53/14(2006.01)

C07C 317/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101522570 A, 2009.09.02,

FRANZISKA SCHOENEBECK ET AL.Reductive Cleavage of Sulfones and Sulfonamides by a Neutral Organic Super-Electron-Donor (S.E.D.) Reagent.《JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》.2007,第129卷(第44期), 13368-13369.

审查员 师琪

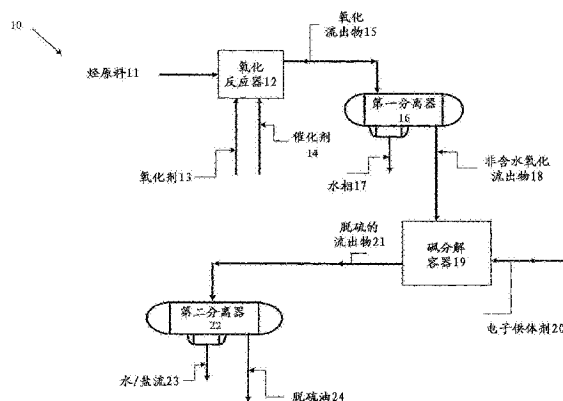
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

通过超级电子供体的砒转化方法

(57)摘要

一种方法,其中提供电子供体剂用于分解在含硫的烃流氧化脱硫后所形成的砒和亚砒。



1. 一种通过除去烃原料中的砷和亚砷来提质该烃原料的方法,其包括步骤:
 - a. 将烃原料供给到氧化反应器,该烃原料包含含硫化合物;
 - b. 在氧化反应器中,在足以选择性氧化该烃原料中存在的硫化合物的条件下,将该烃原料与氧化剂在催化剂存在下接触,以产生包含烃和氧化的含硫化合物的烃流;
 - c. 将该氧化的含硫烃流分离成水相和非含水氧化流出物;
 - d. 回收该非含水氧化流出物并将它与电子供体剂接触,以还原该非含水氧化流出物中存在的砷和亚砷,用来通过砷和亚砷中的碳-硫键的还原性分裂来分解,从而获得副产物盐和脱硫的烃;和
 - e. 分离该副产物盐和回收经脱硫的烃流。
2. 根据权利要求1的方法,其中使用1-5摩尔当量的电子供体剂,基于原料的砷和亚砷含量。
3. 根据权利要求2的方法,其中使用1-3摩尔当量的电子供体剂。
4. 根据权利要求1的方法,其中分解在100℃-300℃的温度进行。
5. 根据权利要求4的方法,其中该分解在100℃-200℃进行。
6. 根据权利要求5的方法,其中该分解在100℃-150℃进行。
7. 根据权利要求1的方法,其中分解在3kg/cm²-30kg/cm²的压力进行。
8. 根据权利要求1的方法,其中分解在0.05h⁻¹-4.0h⁻¹进行。
9. 根据权利要求1的方法,其中该电子供体剂必须具有足以进行砷和亚砷的还原性分裂的氧化势。
10. 根据权利要求9的方法,其中该电子供体是四氮杂烯烃。
11. 根据权利要求10的方法,其中四氮杂烯烃是双咪唑叉基。
12. 根据权利要求1的方法,其中该烃原料是原油、页岩油、煤浆、炼油中间产物及其蒸馏的馏分。
13. 根据权利要求9的方法,其中当参考饱和的甘汞电极时,该电子供体剂具有二甲基甲酰胺中的至少-1.2V的半电势。
14. 根据权利要求12的方法,其中该烃原料在36℃-2000℃沸腾。
15. 根据权利要求1的方法,其中在步骤c)之后,使该非含水氧化流出物进行溶剂萃取。
16. 根据权利要求15的方法,其中该溶剂是极性溶剂。
17. 根据权利要求15的方法,其中该萃取在20℃-60℃和1-10bar的压力进行。
18. 根据权利要求15的方法,其中在萃取步骤之后,使萃取的流出物经过吸附。
19. 权利要求18的方法,其中该吸附剂材料选自活性炭、硅胶、氧化铝和天然粘土。
20. 权利要求18的方法,其中该吸附剂材料选自极性聚合物施涂的硅胶、极性聚合物施涂的活性炭和极性聚合物施涂的氧化铝。
21. 根据权利要求18的方法,其中吸附区在20℃-60℃和1-15bar的压力运行。
22. 根据权利要求1的方法,其中该烃原料选自全馏程原油、拔顶原油、液化煤、从石油或者沥青砂、沥青、油页岩、沥青质中回收的液体产物,及其混合物。
23. 根据权利要求1的方法,其中该烃原料是柴油。
24. 根据权利要求1的方法,其中该烃原料是来自炼油厂的产物流。
25. 根据权利要求1的方法,其中该烃原料是来自炼油厂蒸汽裂化过程的产物流。

通过超级电子供体的砒转化方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2011年7月12日提交的美国专利申请No.13/181,043的权益,其公开内容在此引入作为参考。

发明领域

[0003] 本发明的方法涉及在原油或者馏出油氧化脱硫之后除去氧化含硫化合物,或者集成的加氢脱硫/氧化脱硫。更具体地,它涉及一种在氧化脱硫之后,分解剩余的砒和亚砒的方法。

发明背景

[0004] 原油是世界上用作燃料和石化原料的主要的烃源。虽然天然石油或者原油的组成明显不同,但是全部的原油包含硫化合物,并且大部分包含氮化合物,其也会包含氧,但是大部分原油的氧含量是低的。通常,原油中的硫浓度小于约5重量%,并且大部分原油的硫浓度是约0.5-约1.5重量%。氮浓度通常小于0.2重量%,但是它可以高到1.6重量%。

[0005] 原油在炼油厂精制来生产运输燃料和石化原料。典型地,用于运输的燃料通过将来自原油的馏分进行加工和共混以满足具体的终端使用规格来生产。因为今天能够大量利用的大部分原油是高含硫的,因此该馏分必须脱硫来获得满足性能规格和/或环境标准的产品。

[0006] 燃料中的含硫有机化合物确实是环境污染的主要来源。该硫化合物在燃烧过程中转化成硫氧化物,并且产生硫含氧酸和导致颗粒物排放。已知氧合燃料共混化合物和含有很少或者没有碳-碳化学键的化合物(例如甲醇和二甲醚)降低烟雾和发动机废气排放。但是,这种类型的大部分化合物具有高的蒸气压和/或在柴油燃料中几乎不溶,并且它们具有差的着火性,如它们的十六烷值所指示的。例如,通过化学加氢处理和氢化来降低它们的硫和芳烃含量的纯化的柴油燃料也导致燃料润滑性的降低。低润滑性的柴油燃料在高压下会导致燃料泵、喷射器和与燃料接触的其他移动零件的过度磨损。将中间馏出物(名义沸点为180°C-370°C的馏分)用于燃料或者燃料的共混组分,以用于压燃式内燃机(柴油机)。它们通常包含约1-3重量%的硫。在欧洲和美国,从1993以来,对于中间馏出物的规格已经从3000百万重量分率(ppmw)的水平降低到5-50ppmw的水平。

[0007] 为了符合这些对于超低硫含量燃料的法规,炼油厂商必须在从炼油厂出厂时使燃料具有甚至更低的硫水平,以使得它们在出厂时共混后能够满足严厉的规格。

[0008] 低压常规加氢脱硫(HDS)方法可以用于除去石油馏出物中大部分的硫,用于炼油厂运输燃料的共混。这些单元在温和条件(即,30bar压力)不能有效地除去化合物中的硫,其中该硫原子是空间受阻的,如在多环芳族硫化合物中那样。在硫杂原子受阻于两个烷基(例如4,6-二甲基二苯并噻吩)的情况中更是如此。这些受阻的二苯并噻吩主要处于低硫水平,例如50-100ppmw。必须施加苛刻的操作条件(即,更高的氢分压、温度、催化剂体积)来从这些难熔硫化合物中除硫。氢分压的提高仅能通过提高再循环气体纯度来进行,或者必须

设计新的基层单元 (grassroots unit), 这是一种昂贵的选项。使用苛刻的操作条件导致产率损失, 催化剂循环更低和产品品质劣化 (例如着色)。

[0009] 为了满足未来更严格的规格, 这种受阻硫化化合物也将必须从馏出物原料和产品中除去。该需要驱使人们尝试来开发新的非常规的加工工艺。氧化脱硫是将硫降低到低水平的现有技术之一。但是, 不同于加氢脱硫方法中占优的情形那样 (其中硫作为 H_2S 和氮作为 NH_3 除去), 氧化脱硫将产生氧化硫化化合物 (例如亚砷和砷) 和氮化合物。例如, 含有初始 500ppmw 的硫的一千吨加氢处理的柴油的氧化脱硫将形成 1 吨的砷, 将此作为总转化率。然后这些氧化化合物依靠萃取或吸附进一步除去。

[0010] 典型的存在于烃质燃料中的含硫化合物包括脂肪族分子, 例如硫化物、二硫化物和硫醇以及芳族分子, 如噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩, 和烷基衍生物, 例如 4,6-二甲基-二苯并噻吩。这些芳族分子具有比脂肪族分子更高的沸点, 和因此更富于更高沸点馏分。

[0011] 脂肪族硫化化合物使用加氢脱硫方法易于脱硫, 但是一些高度支化的脂肪族分子会阻碍硫原子的除去和一定程度上难以脱硫。

[0012] 在含硫的芳族化合物中, 噻吩和苯并噻吩相对容易加氢脱硫, 而在环化合物中加入烷基稍微增加了加氢脱硫的难度。通过将另一个环加入到苯并噻吩族中所形成的二苯并噻吩在趋势上更难以脱硫, 并且该难度的不同主要取决于它们的烷基取代, 二- β 取代是最难以脱硫的, 这证实了它们的“难熔”称号。这些所谓的 β 取代基阻止了杂原子接近催化剂上的活性位。经济地除去所谓“难熔硫”因此是非常难以实现的, 并且因此通过目前的加氢处理技术来将烃质燃料中的硫化化合物除去到低于约 10ppmw 的硫水平是非常昂贵的。为了满足更严厉的硫规格, 必须将这些难熔硫化化合物从烃质燃料流中除去。

[0013] 在用于成本有效地降低烃质流的硫水平的貌似合理的选项中, 可以考虑在氧化反应区集成加氢脱硫方法, 其中烃质硫化化合物在非常温和的条件下易于转化成例如具有不同的化学和物理性质的含有硫和氧的化合物 (例如亚砷或砷), 这使得可以从原始烃质流的平衡中除去带有硫的化合物。除去氧化硫化化合物的技术可以包括萃取、蒸馏和吸附处理步骤。但是, 还没有提出有效的方法来最终处置亚砷和砷。

[0014] 现有技术的几个教导将加氢脱硫和氧化脱硫步骤集成来应对脱硫方法。例如, 美国专利 No. 6,174,178, 其在此引入作为参考, 公开了一种集成方法, 其中烃质原料首先在加氢脱硫反应区中与加氢脱硫催化剂接触, 以将硫含量降低到低硫水平。然后所形成的烃质流全部送到含有氧化剂的氧化区中, 在这里残留的硫在温和条件下被转化成氧化硫化化合物。在分解残留的剩余氧化剂之后, 然后使用溶剂萃取所产生的氧化硫化化合物, 产生含有氧化硫化化合物的流体和具有浓度降低的氧化硫化化合物的烃质油流。吸附的最终步骤在后者上进行, 以达到最终的超低硫水平。但是, 该参考文献没有提供关于最终处置氧化硫化化合物的方法的教导。

[0015] 美国专利 No. 6,277,271, 其在此引入作为参考, 公开了一种烃质油的脱硫方法, 其中将由烃质油和含有氧化硫化化合物的再循环流组成的流体与加氢脱硫催化剂在加氢脱硫反应区中接触, 以获得低水平的硫。然后所形成的烃质流全部与氧化剂在氧化反应区中接触, 以将残留的硫化化合物转化成氧化硫化化合物。在分解剩余的氧化剂之后, 除去该氧化硫化化合物, 产生含有这些后者的流体和具有浓度降低的氧化硫化化合物的烃质油流体。该氧化硫化化合物的至少一部分再循环回到加氢脱硫反应区中, 以提高该方法的烃回收率。但是, 所形

成的一些砷化合物还原回到初始的硫化合物,仍然留下没有完全解决的硫处置问题。

[0016] 美国专利No.6,087,544,其在此引入作为参考,公开了一种生产馏出物燃料的方法,该燃料的硫水平低于馏出物供料流。该馏出物供料流首先分馏成轻质馏分(其仅包含约50-100ppmw的硫)和重质馏分。然后该轻质馏分送到加氢脱硫反应区中,以除去其中基本上全部的硫。然后最终部分的脱硫轻质馏分与一半的重质馏分共混,以产生低硫馏出物燃料。但是,并未回收全部的馏出物供料流来获得低硫馏出物燃料产品。

[0017] 美国专利No.6,174,178,其在此引入作为参考,公开了一种集成方法,其中烃质原料首先与加氢脱硫催化剂在加氢脱硫反应区中接触,以将硫水平降低到低硫水平。然后所形成的烃质流全部送到含有氧化剂的氧化区中,在这里残留的硫在温和条件下转化成氧化硫化合物。在分解残留的剩余氧化剂之后,然后使用溶剂萃取所产生的氧化硫化合物,产生含有氧化硫化合物的流体和具有浓度降低的氧化硫化合物的烃质油流。吸附的最终步骤在后者上进行,以达到最终的超低硫水平。

[0018] 美国专利No.6,277,271,其在此引入作为参考,公开了一种烃质油的脱硫方法,其中将由烃质油和含有氧化硫化合物的再循环流组成的流体与加氢脱硫催化剂在加氢脱硫反应区中接触,以获得低水平的硫。然后所形成的烃质流全部与氧化剂在氧化反应区中接触,以将残留的硫化合物转化成氧化硫化合物。在分解剩余的氧化剂之后,除去该氧化硫化合物,产生含有这些氧化硫化合物的流体和具有浓度降低的氧化硫化合物的烃质油流体。该氧化硫化合物的至少一部分再循环回到加氢脱硫反应区中,以回收该氧化硫化合物的烃部分。

[0019] W02002/18518,其在此引入作为参考,其中一种两阶段脱硫方法置于加氢处理装置的下游。在加氢脱硫反应区中加氢处理后,然后将全部馏出物供料流送到氧化反应区,来进行基于含水甲酸的过氧化氢双相氧化,以将噻吩硫化合物转化成相应的氧化化合物,即砷。一些砷在氧化反应过程中在含水氧化溶液中消失,并且通过随后的相分离步骤进一步除去。含有剩余砷的油相最终进行液-液萃取步骤。没有提及如何处置砷。

[0020] W02003/014266,其在此引入作为参考,公开了一种从烃流中除去硫的方法。将含有硫化合物的烃流送到氧化反应区,在这里使用含水氧化剂将有机硫化合物氧化成相应的砷。在从烃相中分离含水氧化剂之后,将所形成的烃流送到加氢脱硫步骤。所形成的烃的硫明显减少。

[0021] W02006/071793,其在此引入作为参考,公开了一种方法,其降低馏出物原料中的硫和/或氮的含量,以产生运输燃料或者用于运输燃料的共混组分。将该加氢处理的原料与含氧的气体和含钛的介孔氧化催化剂在氧化/吸附区中接触,以将该硫化合物转化成相应的砷,其吸附到催化剂上。没有提及如何处置砷。

[0022] 美国专利公开No.2005/0150819A1,其在此引入作为参考,公开了一种除去烃流中发现的硫化合物的方法。首先将硫化合物引入到浓缩区中,以经由例如与铵络合物的络合、吸附或者萃取来提高它们的浓度,然后与硫贫化的石油原料分离。然后在气相中,在负载催化剂存在下使用空气或者氧气将所分离的硫化合物选择性氧化成有价值的氧合产物和贫硫的烃。

[0023] 美国专利No.6,368,495,其在此引入作为参考,公开了一种从液烃中有效除去有机硫化合物的方法。该方法更具体地涉及从许多石油馏分(包括汽油、柴油燃料和煤油)中

除去噻吩和噻吩衍生物。在该方法的第一步骤中,液烃经受氧化条件以将至少一些噻吩化合物氧化成砒。然后,这些砒可以催化分解成烃(例如羟基联苯)和挥发性硫化物(例如二氧化硫)。该烃分解产物作为有价值的共混组分保留在经处理的液体中,而挥发性硫化物易于使用公知技术(例如闪蒸或者蒸馏)以与经处理的液体分离。

[0024] 为了还原除去砒和为了还原裂解典型的磺酰胺,已经报道了在镍化合物存在下,使用碱金属(Li、Na、K)、萘基锂(lithium naphthalenide)、具有HMPA的 SmI_2 或者 LiAlH_4 的不同的方法(Jones, Simpkins等人,1998)和(Prakash, Chacko等人,2009)。所有这些还原方法以含有高侵蚀金属的还原剂为媒介。电化学还原也被用于芳基砒的还原分裂(Jolivet等人, Tetrahedron Letters, 43 (44), 7907-7911, 2002) (ArSO_2R) 和磺酰胺的还原性分裂(Klein等人, Journal of Electroanalytic Chemistry, 487 (1): 66-71, 2000)。

[0025] 还已经报道了用四氮杂烯烃对砒和磺酰胺进行还原裂解。该化合物是中性有机电子供体,并且它是最近被称作“超级电子供体”试剂的试剂家族的成员。(Schoenebeck, JASC, 129 (44): 13368-13369, 2007)。作为双咪唑叉基(bisimidazolyldiene)来合成更有效的还原剂。但是这是一种有限的研究,其仅用模拟化合物来进行。

发明内容

[0026] 本发明的方法是一种通过除去砒和亚砒来提质烃原料的方法,其包括步骤:

[0027] a. 将烃原料供给到氧化反应器,该烃原料包含含硫化合物;

[0028] b. 在氧化反应器中,在足以选择性氧化该烃原料中存在的硫化物的条件下,将该烃原料与氧化剂在催化剂存在下接触,以产生包含烃和氧化的含硫化合物的烃流;

[0029] c. 将该氧化的含硫烃流分离成水相和非含水氧化流出物;

[0030] d. 回收该非含水氧化流出物并将它与电子供体剂接触,以氧化该非含水氧化流出物中存在的砒和亚砒;和

[0031] e. 分离和回收其中已经除去了砒和亚砒的该烃流。

[0032] 本发明的一个目标是还原性分裂氧化脱硫后剩余的砒和亚砒中的碳-硫键。

[0033] 本发明的另一目标是通过使用电子供体剂,来对砒和亚砒中的碳-硫键进行还原性分裂。

附图说明

[0034] 图1是本发明的砒分解方法的图示,其包括先于本发明方法的烃原料的氧化脱硫。

[0035] 图2是本发明的砒分解方法的图示,其包括先于本发明方法的烃原料的氧化脱硫和溶剂萃取。

[0036] 图3是本发明的砒分解方法的图示,其包括先于本发明方法的烃原料的氧化脱硫、溶剂萃取和吸附。

具体实施方式

[0037] 根据本发明的方法,首先将含有硫化物的氧化物(如砒和亚砒)的氧化烃流与电子供体剂接触,以在高温分解该硫化物。这种方法中不需要使用催化剂。

[0038] 本发明的方法典型地遵从氧化脱硫或者集成的加氢脱硫随后氧化脱硫。但是如前

所述,没有公开有效的方法用于氧化反应副产物(即,氧化硫化物)的最终处置。本发明的方法公开了如何用电子供体剂进行这种处置。

[0039] 在一方面,本发明提供了一种提质烃原料的方法,特别是包含含硫化物的烃原料。在某些实施方案中,在硫物类之外或者代替硫物类,该烃原料将包含含氮物类,其也可以氧化和除去。

[0040] 从图1中可见,其是本发明的一个实施方案,砒转化设备10包括氧化反应器12、第一分离器16、砒分解容器19和第二分离器22。将烃原料11引入到氧化反应器12中,在这里烃原料11与氧化剂13在催化剂14存在下接触。在某些实施方案中,催化剂14可以由这种或者另一方法来再生,并且与新鲜催化剂一起或者代替新鲜催化剂来提供。

[0041] 烃原料11可以是任何石油基烃,和可以包括不同的杂质,例如元素硫和/或包含硫和/或氮的化合物。在某些实施方案中,烃原料11可以是沸点约36°C-2000°C的柴油。可选地,烃原料11的沸点可以是约80°C-约560°C。优选烃原料11的沸点可以是约180°C-约400°C。在某些实施方案中,烃原料11可以是固体残留物。在某些实施方案中,烃原料11可以包括重质烃。作为此处使用的,重质烃指的是沸点大于约360°C的烃,并且可以包括芳族烃和环烷烃,以及烷烃和烯烃。通常在某些实施方案中,烃原料11可以选自全馏程(whole range)原油、拔顶原油、来自炼油厂的产物流、来自炼油厂蒸汽裂化过程的产物流、液化煤、从石油或者沥青砂、沥青、油页岩、沥青质等中回收的液体产物及其混合物。

[0042] 烃原料11中存在的示例性硫化物可以包括硫化物、二硫化物和硫醇,以及芳族分子例如噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩和烷基二苯并噻吩(例如4,6-二甲基-二苯并噻吩)。相比于低沸点馏分中典型的发现,高沸点馏分中典型地更富于芳族化合物。

[0043] 在某些实施方案中,烃原料11可以包含含氮化合物,和在某些实施方案中,示例性化合物可以包括碱性和中性氮化合物,包括吡啶、喹啉、苯胺、喹啉、吡啶等。

[0044] 相对于用于柴油类型原料的常规加氢脱硫方法中所典型地使用的条件,氧化反应器12可以在温和的条件运行。更具体地,在某些实施方案中,氧化反应器12可以保持在约20°C-约150°C,可选地约30°C-约150°C,可选地约30°C-约90°C,或者约90°C-约150°C的温度。在某些实施方案中,该温度优选是约30°C-约75°C,更优选是约45°C-60°C。

[0045] 氧化反应器12的操作压力可以是约1-30bar,可选地约1-15bar,可选地约1-80bar和优选约2-3bar。烃原料11在氧化反应器12中的停留时间可以是约1-180分钟,可选地约15-180分钟,可选地约15-90分钟,可选地约5-60分钟,可选地约30-60分钟,可选地约60-120分钟,可选地约120-180分钟,和优选为对于氧化烃原料11中存在的任何硫或氮化合物来说足够的时间量。在一个实施方案中,烃原料11在氧化反应器12中的停留时间是约15-45分钟。为了对比,柴油类型原料的常规加氢脱硫典型地在更苛刻的条件下进行,例如在约330°C-380°C的温度,约50-80Kg/cm²的压力和约0.5-2h⁻¹的液体时空速(LHSV)进行。

[0046] 氧化反应器12可以是任何的反应器,其适合地经配置以确保在催化剂14存在下,烃原料11和氧化剂13之间的足够接触,来氧化其中包含的含硫和氮的化合物的至少一部分。用于氧化反应器12的合适的反应器可以包括间歇式反应器、固定床反应器、沸腾床反应器、提升式反应器(lifted reactor)、流化床反应器、浆床反应器等。烃原料11中存在的某些硫和氮化合物在氧化反应器12中氧化成砒、亚砒和氧化的氮化合物,其可以随后通过分离、萃取和/或吸附而除去。示例性的氧化的氮化合物可以包括吡啶和吡咯基化合物或者吡

啉-二呋喃化合物。经常地,在氧化过程中,氮原子本身未被氧化,而是该化合物被氧化成易于与剩余的化合物分离的化合物。

[0047] 合适的氧化剂可以包括空气、氧气、臭氧、过氧化氢、有机过氧化物、氢过氧化物、有机过酸、过氧酸、氮的氧化物等及其组合。示例性的过氧化物可以选自氢过氧化物等。示例性的氢过氧化物可以选自叔丁基氢过氧化物等。示例性的有机过酸可以选自过乙酸等。

[0048] 在某些实施方案中,例如对于硫浓度大于氮浓度的烃原料来说,该烃原料中存在的氧化剂与硫的摩尔比可以是约1:1到50:1,优选约2:1到20:1,更优选约4:1到10:1。

[0049] 在某些其他实施方案中,例如对于氮浓度大于硫的烃原料来说,例如某些南美原油、某些非洲原油、某些俄罗斯原油、某些中国原油和某些中间炼油厂流体(如炼焦器、热裂解、减粘裂化、FCC循环油等)来说,烃原料中存在的氧化剂与氮的摩尔比可以是约1:1到50:1,优选约2:1到20:1,更优选约4:1到10:1。

[0050] 催化剂14可以包括至少一种具有化学式 M_xO_y 的金属氧化物,其中M是选自元素周期表第IVB、VB或VIB族的金属。某些示例性的催化剂可以是均相催化剂,其包括一种或多种金属氧化物。示例性的金属可以包括钛、钒、铬、钼和钨。某些优选的金属包括钼和钨的氧化物。

[0051] 催化剂与油的比例是约0.1重量%到约10重量%,优选约0.5重量%到约5重量%。在某些实施方案中,该比例是约0.5重量%到约2.5重量%。可选地,该比例是约2.5重量%到约5重量%。

[0052] 氧化反应器12中存在的催化剂能够提高烃原料11中不同的含硫和/或氮的化合物的氧化速率,和/或降低氧化反应所必需的氧化剂的量,由此实现在更短的时间内反应的完成和含硫和氮的化合物的氧化,和/或用降低实现氧化含硫和氮的化合物所必需的氧化剂量。在某些实施方案中,该催化剂可以选择性用于氧化含硫的化合物。在优选的实施方案中,该催化剂选择性地将烃原料11中存在的芳族烃的氧化降至最低。

[0053] 氧化剂副产物的组成将基于所述方法中所用的初始氧化剂的性质而不同。例如,在其中氧化剂是过氧化氢的实施方案中,水作为氧化反应的副产物而形成。在其中氧化剂是有机过氧化物的实施方案中,醇作为氧化反应的副产物而形成。副产物典型地在萃取和溶剂回收步骤中除去。

[0054] 来自氧化反应器12的氧化流出物15(其包含氧化的硫和氧化的氮化合物)从氧化反应器12中排出,并且传送到第一分离器16,在这里该氧化流出物15分离成水相17(其被排出)和非含水氧化流出物18(其被传送到砒分解容器19)。

[0055] 该非含水氧化流出物18和电子供体剂20在砒分解容器19中接触,目的是除去氧化的硫化物。

[0056] 电子供体剂20的用量是约1-约5摩尔当量,优选约1-约3摩尔当量,基于原料中的砒含量。电子供体剂20必须具有氧化势以还原砒和亚砒。虽然可以有利地使用不同的电子供体例如双吡啶叉基(bispyridinylidene)和双咪唑叉基,但是优选的是使用四氮杂烯烃,其通过氧化产生了自由基阳离子和双阳离子。特别优选的是使用二苯并咪唑叉基。

[0057] 通过在砒分解容器19中完成分解反应,脱硫的流出物21(从其中已经除去了大部分的硫)离开砒分解容器19和被传送到第二分离器22,在这里它与水混合来进行反应副产物盐的清洗和清洁。在第二分离器22中进行了分离,产生了水/盐流23(其被处置)和脱硫油

24的流体(其被回收)。

[0058] 从图2可见,其是本发明的另一实施方案,砷转化设备110包括氧化反应器112、第一分离器116、萃取容器125、砷分解容器119和第二分离器122。将烃原料111供给到氧化反应器112,在这里烃原料111与氧化剂113在催化剂114存在下接触。在某些实施方案中,该催化剂可以从这种或者另一方法中再生,或者与新鲜催化剂一起或者代替新鲜催化剂来提供。烃原料111和氧化反应器112的特性以及氧化反应器112的操作条件已经在前面涉及到图1的实施方案时进行了讨论。

[0059] 通过在氧化反应器112中完成反应,氧化流出物115(其含有氧化的硫和氧化的氮化合物)从氧化反应器112中排出,并传送到第一分离器116。

[0060] 在第一分离器116中,氧化流出物115分离成水相117和非含水氧化流出物118。

[0061] 该非含水氧化流出物118被供给到萃取容器125中,在这里它与萃取溶剂126的流接触。

[0062] 萃取溶剂126可以是极性溶剂,和在某些实施方案中,可以具有大于约19的Hildebrandt溶解度值。在某些实施方案中,当选择具体的极性溶剂用于萃取氧化的含硫和氮的物质时,选择可以部分地基于溶剂密度、沸点、凝固点、粘度和表面张力。适用于该萃取步骤的示例性的极性溶剂可以包括丙酮(Hildebrand值是19.7)、二硫化碳(20.5)、吡啶(21.7)、二甲基亚砷(DMSO)(26.4)、正丙醇(24.9)、乙醇(26.2)、正丁醇(28.7)、丙二醇(30.7)、乙二醇(34.9)、二甲基甲酰胺(DMF)(24.7)、乙腈(30)、甲醇(29.7)等。在某些实施方案中,乙腈和甲醇由于它们的低成本、挥发性和极性而是优选的。在某些实施方案中,包含硫、氮或磷的溶剂优选具有相对高的挥发性,以确保溶剂从烃原料中足够的汽提。

[0063] 在优选的实施方案中,萃取溶剂是非酸性的。典型地要避免使用酸,因为酸具有腐蚀性,并且全部装置需要专门设计来用于腐蚀性环境。另外,酸(例如乙酸)会导致难以分离,因为形成了乳液。

[0064] 萃取容器125可以在约20°C-60°C、优选约25°C-45°C、甚至更优选约25°C-35°C的温度运行。萃取容器125可以在约1-10bar、优选约1-5bar、更优选约1-2bar的压力运行。在某些实施方案中,萃取容器125在约2-6bar的压力运行。

[0065] 萃取溶剂126与非含水氧化流出物118的比例可以是约1:3到3:1,优选约1:2到2:1,更优选约1:1。萃取溶剂126与非含水氧化流出物118之间的接触时间可以是约1秒-60分钟,优选约1秒-约10分钟。在某些优选的实施方案中,该接触时间小于约15分钟。在某些实施方案中,萃取容器125可以包括不同的装置,用于提高萃取溶剂126与非含水氧化流出物118之间的接触时间,或者用于提高两种溶剂的混合程度。用于混合的装置可以包括机械搅拌器、搅拌器、淋盘或者类似装置。

[0066] 从萃取容器125中产生脱硫的油127和砷和亚砷流128。在回收脱硫的油127的同时,将砷和亚砷流128传送到砷分解容器119,在这里根据本发明的方法,它与电子供体剂129接触,如图1的方法所公开的那样。

[0067] 通过在容器119中完成砷分解,回收了脱硫的流出物130,其由此离开,并且与水混合和送到第二分离器122,用盐流来除去反应副产物,产生水/盐流131,并且回收脱硫的油132的回收流。

[0068] 在本发明方法的另一实施方案中,如图3所示,砷转化设备210包括氧化反应器

212、第一分离器216、萃取容器225、吸附区233、砒分解容器219和第二分离器222。将烃原料211供给到氧化反应器212中,在这里原料211与氧化剂213在催化剂214存在下接触。

[0069] 在氧化反应器212中的反应完成后,将含有氧化的硫和氧化的氮化合物的氧化流出物215从氧化反应器212中排出,并且传送到第一分离器216。在该第一分离器216中,将氧化流出物215分离成水相217(其被排出)和非含水氧化流出物218(其被传送到萃取容器225)。

[0070] 在萃取容器225中完成萃取后,根据前面参考图2所公开的方法,将萃取的流出物235传送到吸附区233。在与合适的吸附材料接触合适的停留时间之后,产生并回收脱硫的油236,并且除去砒和亚砒的流237。

[0071] 示例性的吸附剂可以包括活性炭、硅胶、氧化铝、天然粘土和其他无机吸附剂。还可以包括极性聚合物,其被施用到硅胶、活性炭和氧化铝上。

[0072] 吸附区233可以是在约20°C-60°C、优选约25°C-40°C、甚至更优选约25°C-35°C的温度运行的塔。在某些实施方案中,吸附区可以在约10°C-40°C、可选地约35°C-75°C的温度运行。在某些实施方案中,吸附区可以在大于约20°C的温度、或者可选地在小于约60°C的温度运行。吸附区可以在至多约15bar、优选至多约10bar、甚至更优选约1-2bar的压力运行。在某些实施方案中,吸附区可以在约2-5bar的压力运行。在一种示例性的实施方案中,吸附区可以在约25°C-35°C的温度和约1-2bar的压力运行。汽提的油流与吸附剂的重量比是约1:1到约20:1,可选地约5:1到约15:1。在可选的实施方案中,该比例是约7:1到约13:1,示例性的比例是约10:1。

[0073] 将从萃取容器225排出的砒和亚砒的流238传送到砒分解容器219,在这里它与电子供体剂239以与前述图1和2的方法相同的方式和在相同的条件下接触。

[0074] 通过在容器219中完成砒分解反应,脱硫的流出物240(从其中已经除去了大部分的硫)离开砒分解容器219和传送到第二分离器222,在这里它与水混合来进行反应副产物盐的清洁。在第二分离器222中,进行了分离,产生水/盐流241(其被处置)和脱硫油的流242(其被回收)。

[0075] 实施例1

[0076] 将加氢处理的直馏柴油(其含有500ppmw的元素硫、0.28wt%的有机硫,并且密度是0.85KG/L)根据图2的方法氧化脱硫。反应条件如下:

[0077] 催化剂:钼基Mo(VI)

[0078] 反应时间:30分钟

[0079] 温度:80°C

[0080] 压力:1kg/cm²

[0081] 在萃取过程中,将93kg的双咪唑叉基用作电子供体剂。该萃取在110°C、1kg/cm²的压力和0.1h⁻¹的LHSV进行。

[0082] 用于该氧化和萃取步骤的物料平衡分别表示在表1和2中。脱硫的柴油包含40ppmw的硫。

[0083] ODS

[0084]

流名称		柴油	氧化剂	催化剂	催化剂	氧化柴油
-----	--	----	-----	-----	-----	------

流类型		原料	氧化剂	催化剂	废物	产物
流#	单位	111	113	114	117	118
相		油	含水	含水	含水	油
柴油	Kg	1000			3	995
乙酸	Kg			136	34	86
H ₂ O ₂	Kg		2			
H ₂ O	Kg	0	4		3	0

[0085]

Na ₂ WO ₄	Kg			1	1	
总计	Kg	1000	6	141	41	1082

[0086] 萃取

[0087]

流名称		氧化柴油	CH ₃ OH	脱硫油	砒
流类型		原料	溶剂	产物	产物
流#	单位	118	126	127	128
相		油	溶剂	油	油
柴油	Kg	995		879	
柴油不合格品	Kg				93
乙酸	Kg	86			
甲醇	Kg		1082	7	
总计	Kg	1082	1082	886	93

[0088] 砒分解

[0089]

流名称		砒	回收的烃	脱硫油
流类型		原料	产物	产物
流#	单位	52	34	35
相			油	油
砒	Kg	93		
回收的烃	Kg		87	973
总计	Kg	93	87	973

[0090] 虽然已经显示了某些代表性实施方案和细节来说明本发明,但是对本领域技术人员来说很显然可以对这里公开的方法进行不同的改变,而不脱离本发明的范围,该范围在所附权利要求书中限定。

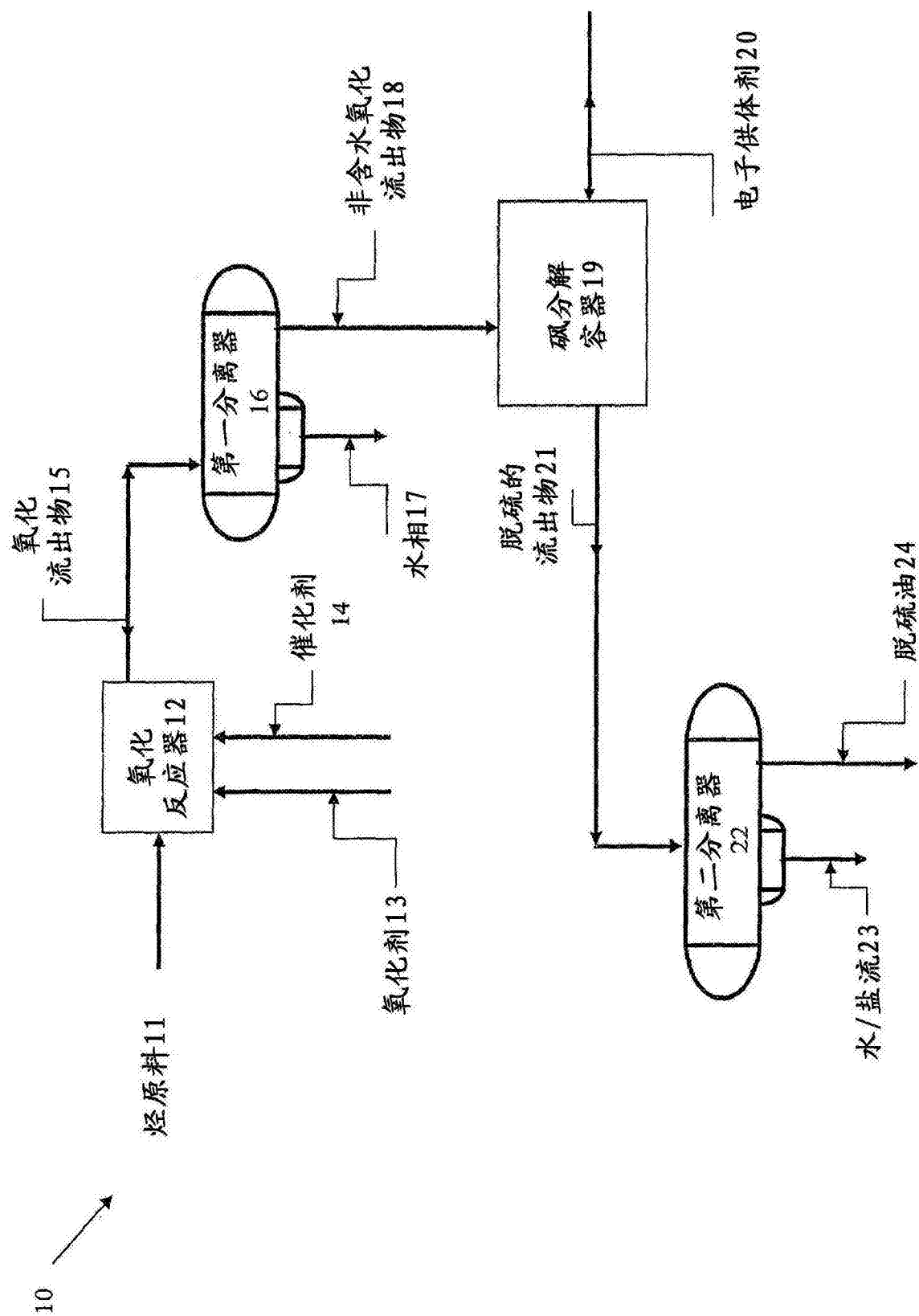


图1

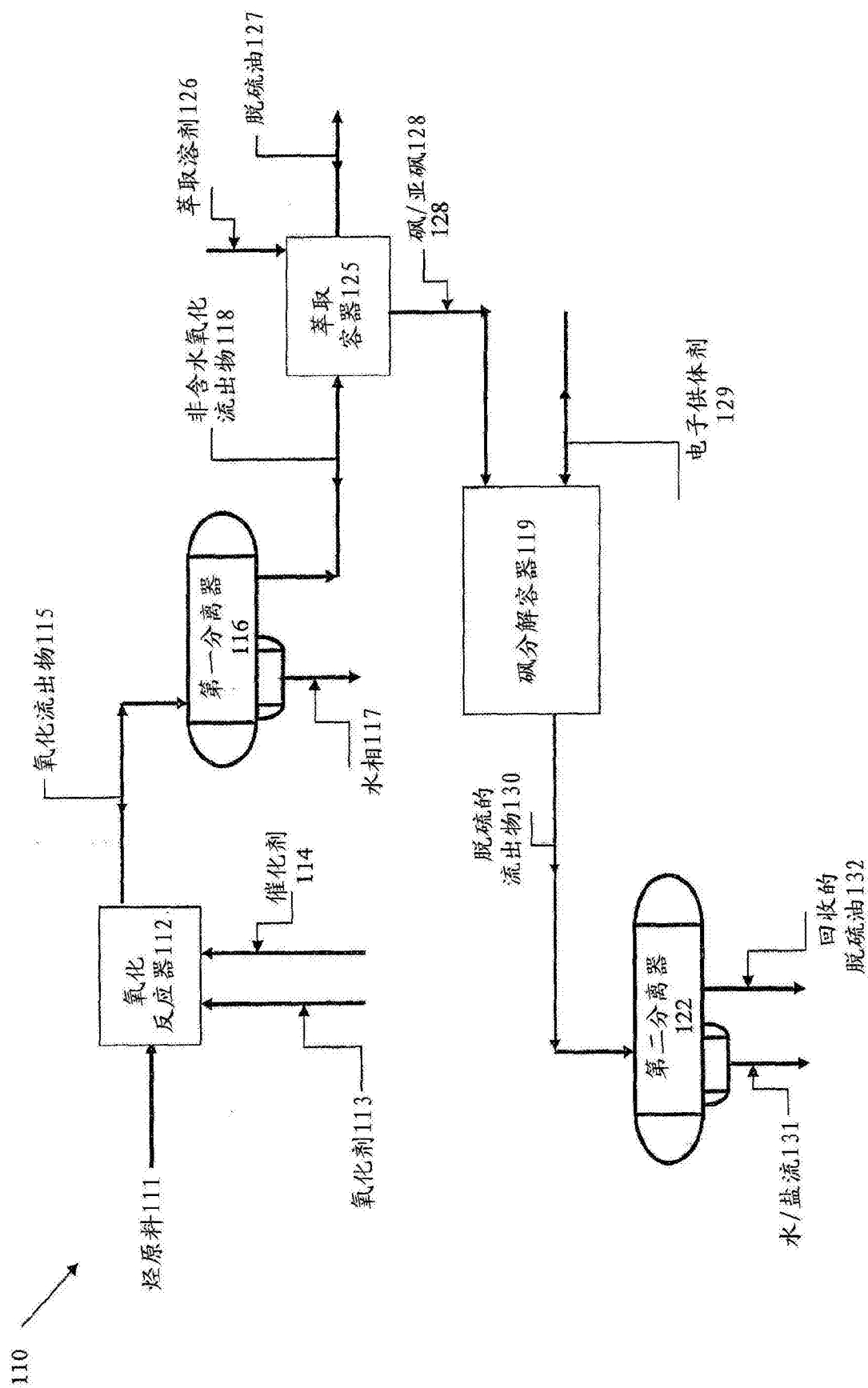


图2

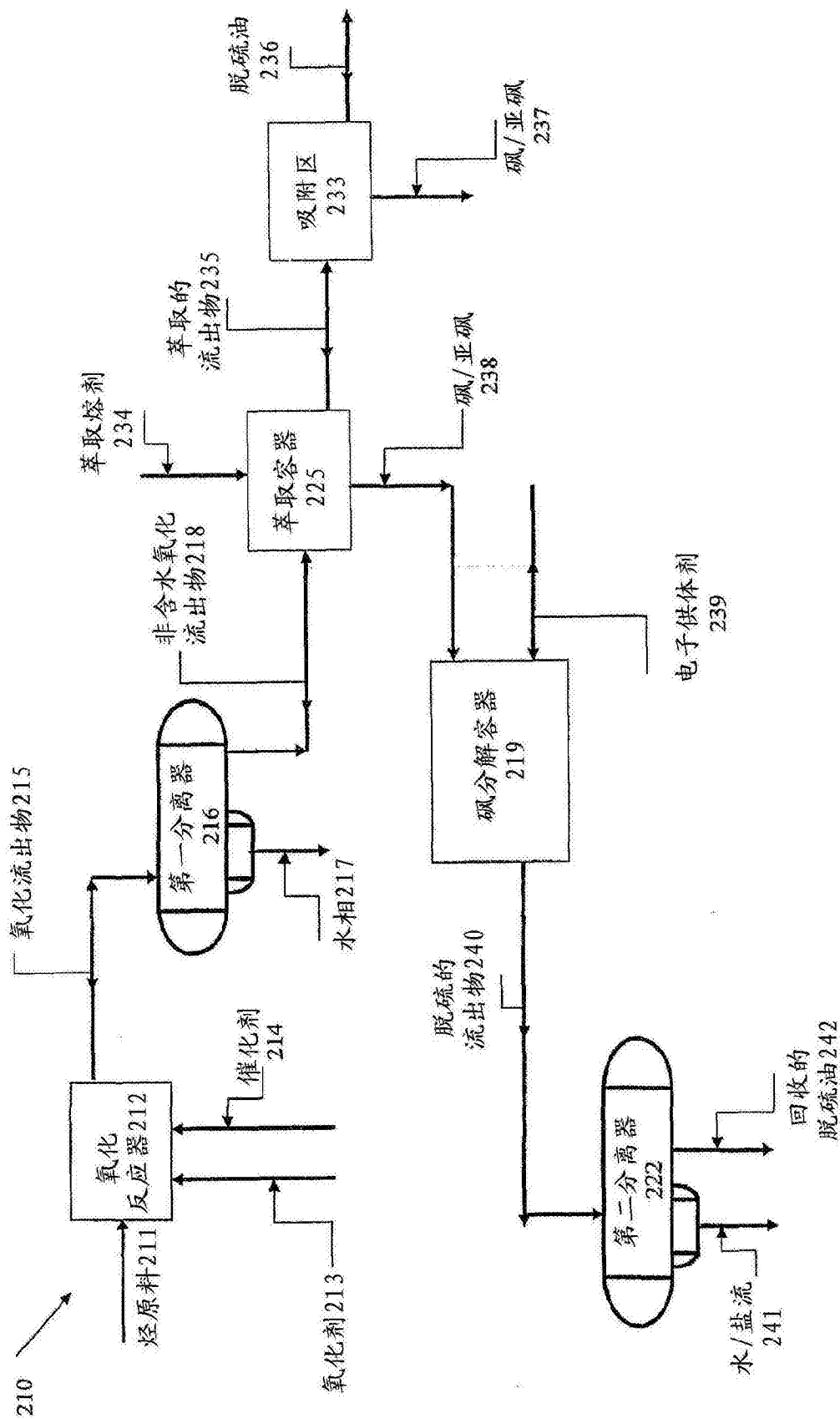


图3