

### Предпосылки создания изобретения

Настоящее изобретение относится к способу удаления органических соединений серы методом окисления из углеводородных топлив, в которых сера присутствует в относительно малых количествах, например, из топлив, обработанных путем гидрирования с целью удаления органических соединений серы.

Присутствие серы в углеводородах в течение длительного времени представляло серьезное затруднение на всех стадиях работы с ними, начиная с разведки, добычи, транспортирования и переработки вплоть до применения углеводородов в качестве топлив, в частности, для мощных автомобилей и грузовиков. В настоящее время очистка топлив, например, дизельных топлив, бензинов, топливных мазутов, топлив для реактивных двигателей, керосина и т.п., от остаточных количеств органических соединений серы, присутствующих в таких углеводородах, стала экологически важной задачей, даже если относительное содержание серы в них незначительно, например, в дизельном топливе содержание серы может составлять приблизительно  $500 \text{ млн}^{-1}$  или менее. Однако при современных требованиях даже такое количество является чрезмерным, поскольку действующие и перспективные ограничения на выбросы серы из многих источников постоянно ужесточаются.

Известны многочисленные способы снижения содержания серы в углеводородах путем как восстановления, так и окисления присутствующих в них органических соединений серы. Многие из таких известных способов, связанные с окислением, предлагают применение различных пероксидов в сочетании с карбоновыми кислотами, в частности, соединений, предпочтительно применяемых при осуществлении настоящего изобретения, т.е. пероксида водорода и муравьиной кислоты. Например, в патенте США № 5,310,479 описано применение пероксида водорода и муравьиной кислоты для окисления соединений серы в сырой нефти, однако использование такой технологии ограничено лишь алифатическими соединениями серы. Об удалении ароматических соединений серы не упоминается ни прямо, ни косвенно. В этом патенте рассматривается непосредственное удаление серы из сырой нефти, богатой соединениями серы (содержание которых составляет приблизительно 1-4%). Значения соотношения количеств кислоты и пероксида не упорядочены и лежат в широких пределах; нет указаний на экономические недостатки применения пероксида водорода при попытках удаления больших количеств серы, в то же время нет указаний на важность контролирования присутствия воды для успешного применения способа. Вода используется для экстракции сульфонов из обработанного углеводорода на отдельной стадии промывки. Кроме того, в известных работах нет указаний на благоприятное влияние ограниче-

ния концентрации пероксида низкими ее значениями без ущерба для скорости или полноты окисления соединений серы.

В недавнем исследовании Коллинза и др. "Окислительное обессеривание нефтей пероксидом водорода и гетерополианионным катализатором" (Oxidized Desulfurization of Oils by Hydrogen peroxide and Heteropolyanion Catalyst", Collins et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 117, 397-403, 1997) рассматриваются другие работы по окислительному удалению серы из нефтяных топлив с применением больших количеств пероксида водорода. Однако экспериментальные исследования показали, что при этом затрачиваются неприемлемые количества пероксида водорода, из чего следует, что затраты на снижение содержания серы в дизельных топливах окислительным методом должны быть неприемлемо высокими.

В опубликованной заявке на европейский патент № 0565324A1 описан способ извлечения органических соединений серы из жидких топлив. Хотя заявленной целью изобретения по этой патентной публикации является извлечение органических соединений серы, обработка материала включает применение смеси нескольких окислителей, один из которых описан как смесь муравьиной кислоты и пероксида. Продукты перегонки - органические сульфоны - удаляются несколькими способами, в том числе адсорбцией на адсорбентах на основе оксида алюминия или диоксида кремния. Описанные способы обработки характеризуются применением малых значений соотношения между муравьиной кислотой и пероксидом водорода.

Хотя в этих и других известных работах исследуются кинетика и механизм реакции пероксида водорода и других пероксидов с органическими соединениями серы, присутствующими в различных топливах, ни в одной из них не указано сочетание факторов, необходимое для эффективного и экономичного удаления относительно небольших количеств серы, присутствующих в топливах, например, в дизельном топливе, керосине, бензине и светлых нефтепродуктах, до остаточных концентраций, приближающихся к нулевой. Хотя термин "малые количества серы" в значении, употребляемом в контексте настоящего изобретения, означает количества менее чем приблизительно  $1500 \text{ млн}^{-1}$ , один из примеров иллюстрирует эффективное удаление  $7000 \text{ млн}^{-1}$  серы, следовательно, настоящее изобретение пригодно и при более высоких концентрациях серы. Естественно, в некоторых случаях настоящее изобретение может быть экономически и технически эффективно использовано для обработки топлив, содержащих такие повышенные концентрации серы. При осуществлении настоящего изобретения обнаружено, что содержание серы в топливе, остающееся неокисленным, составляет менее  $10 \text{ млн}^{-1}$  серы, а зачастую лежит в пределах от 2

млн<sup>-1</sup> до 8 млн<sup>-1</sup>. Само по себе окисление не обязательно обеспечивает полное удаление серы до указанных низких остаточных концентраций, поскольку некоторые окисленные соединения серы характеризуются не равной нулю растворимостью в топливе и коэффициентом распределения, определяющим их концентрацию в топливной фазе, находящейся в контакте с практически несмешивающимся с ней растворителем, будь то органический растворитель, как в известных способах, или водная фаза высокой кислотности в соответствии с настоящим изобретением. В дополнение к практически полному и быстрому окислению относительно малых количеств серы в подаваемом в процесс топливе, настоящее изобретение обеспечивает также практически полное удаление окисленной серы до близких к нулю остаточных концентраций и извлечение окисленных соединений серы в форме, пригодной для их дальнейшего практического удаления способами, безвредными для окружающей среды.

Выяснено, что соединениями серы, наиболее трудно удаляемыми способом гидрирования, являются соединения тиюфенового ряда, в частности, бензтиофен, дибензтиофен и другие гомологи. Согласно работе Чападос и др. "Обессеривание способом селективного окисления и экстракции серосодержащих соединений с целью экономичного достижения предложенных требований по сверхнизкому содержанию серы в дизельном топливе" ("Desulfurization by Selective Oxidation and Extraction of Sulfur-Containing Compounds to Economically Achieve Ultra-Low Proposed Diesel Fuel Sulfur Requirements" Chapados et al., NPRA Presentation, March 26-28, 2000), стадия окисления включает реакцию серы, входящей в состав модельного соединения, которым служит дибензтиофен, с применением катализатора, которым служит надкислота, полученная из уксусной кислоты и пероксида водорода. Реакцию с надкислотой проводили при температуре менее чем 100°C при атмосферном давлении, при длительности реакции менее чем 25 мин. После экстракции достигнуто понижение концентрации серы в дизельном топливе. Однако указано, что затраты на процесс высоки, и наиболее дорогостоящим компонентом является пероксид водорода, расходуемый в процессе, что в значительной степени обусловлено отсутствием представления о значении избыточной воды для эффективного использования малых количеств пероксида водорода.

#### **Краткое описание изобретения**

Обнаружено, что нефтяные топлива, например, дизельное топливо, керосин и топливо для реактивных двигателей, соответствующие современным требованиям к максимальному содержанию серы не более 500 млн<sup>-1</sup>, могут быть экономичным способом обработаны с целью снижения содержания серы до значения от приблизительно 5 млн<sup>-1</sup> до приблизительно 15

млн<sup>-1</sup>, а в некоторых случаях и менее. При осуществлении способа в соответствии с настоящим изобретением углеводородное топливо, содержащее малые количества органических соединений серы, например, приблизительно до 1500 млн<sup>-1</sup>, обрабатывают путем введения серосодержащего топлива в контакт с окисляющим раствором, содержащим пероксид водорода, муравьиную кислоту и не более чем приблизительно 25% воды. Количество пероксида водорода в окисляющем растворе приблизительно вдвое превышает стехиометрическое количество пероксида, необходимое для реакции с содержащейся в топливе серой. Окисляющий раствор содержит пероксид водорода в малой концентрации, которая, в самом общем случае, лежит в пределах от приблизительно 0,5% (мас.) до приблизительно 4% (мас.). Реакцию проводят при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 130°C при времени контактирования менее приблизительно 15 мин под давлением, в оптимальном случае близким к атмосферному или слегка превышающим его. Окисляющий раствор в соответствии с изобретением содержит не только малое количество воды, но и малые количества пероксида водорода и кислоты, причем муравьиная кислота является основным компонентом. Продукты окисления, обычно соответствующие органические сульфоны, растворимы в окисляющем растворе и поэтому могут быть удалены из обессеренного топлива путем одновременной простой экстракции с последующим разделением фаз. Водную фазу отделяют от углеводородной фазы, которая теперь имеет пониженную концентрацию серы. Хотя не все серосодержащие компоненты топлива могут быть удалены до желаемого очень низкого остаточного содержания серы на стадии экстракции отработанным окисляющим раствором, конверсия серы и снижение ее концентрации в топливах на стадии окисления обеспечивают упрощение экстрагирования и удаления серы до почти полного обессеривания получаемых жидких углеводородов, например, топливных мазутов, дизельных топлив, топлив для реактивных двигателей, бензинов, керосинов и т.п., до остаточного содержания серы от 5 млн<sup>-1</sup> до 15 млн<sup>-1</sup>, а зачастую близкого к нулю. В случае присутствия в топливе остаточных количеств окисленных соединений серы, обычно сульфонов, настоящее изобретение обеспечивает возможность практичного и экономичного применения дополнительных стадий разделения с целью удаления остаточной серы с использованием соответствующих твердых поглотителей (адсорбентов), например, в циклическом режиме адсорбции-десорбции, для получения обессеренного продукта и извлечения окисленных соединений серы в концентрированном виде и способом, дающим возможность их окончательной утилизации в пределах нефтеперерабаты-

вающего предприятия без вреда для окружающей среды.

После отделения экстракта, содержащего окисленные соединения серы, от обессеренного топлива, или рафината, этот экстракт можно подвергнуть переработке с целью регенерации кислоты для возвращения ее в процесс. Это отделение можно выполнять различными способами, однако предпочтительно это отделение производят с применением жидкостно-жидкостного сепаратора, работающего при достаточно высокой температуре, близкой к температуре реакции окисления, для гравитационного разделения материала без образования третьей осаждаемой твердой фазы. Естественным, что водную фазу, более тяжелую по сравнению с углеводородной фазой, сливают из нижней части разделительного устройства, после чего ее предпочтительно смешивают с соответствующим высококипящим продуктом нефтепереработки, например, с газойлем, и подвергают быстрому испарению для удаления воды и кислоты в виде верхнего погона, причем серосодержащие соединения переходят в поток газойля, отбираемый из нижней части дистилляционной колонны. Поток верхнего погона из колонны быстро испарения и передачи сульфонов, содержащий кислоту и воду, подвергают дальнейшей дистилляции в отдельной колонне для удаления из него части воды и вывода ее из процесса. Регенерированную кислоту можно затем возвратить в резервуар приготовления окисляющего раствора, где ее смешивают с пероксидом водорода, получая окисляющий раствор, который вновь вводят в контакт с содержащим серу исходным топливом. Эта регенерация кислоты повышает экономичность процесса в соответствии с настоящим изобретением.

После разделения топливо можно дополнительно нагреть и подвергнуть быстрому испарению с целью удаления остаточных количеств водно-кислотного азеотропа, который можно возвратить на стадию жидкостно-жидкостного разделения или на другую стадию процесса. Затем топливо можно ввести в контакт со щелочным раствором или с безводным оксидом кальция (например, с негашеной известью) и/или пропустить через фильтры с целью нейтрализации следов остаточной кислоты и окончательного обезвоживания топлива. Затем поток топлива можно пропустить при температуре окружающей среды через слой твердого оксида алюминия для адсорбирования остаточных количеств растворимых в топливе соединений окисленной серы в случае их присутствия. После этого получают тщательно обессеренный, нейтрализованный и обезвоженный продукт.

Окисленные соединения серы, адсорбированные на оксиде алюминия, можно удалить из него путем десорбции и растворения соответствующим горячим полярным растворителем; предпочтительным растворителем является ме-

танол. К другим растворителям относятся ацетон, ТГФ (тетрагидрофуран), ацетонитрил, хлорированные растворители, например, хлористый метилен, а также водный раствор окислителя с высоким содержанием кислоты в соответствии с настоящим изобретением. Одним из преимуществ адсорбционно-десорбционной системы в соответствии с изобретением является то, что в ней можно применить промышленно выпускаемые адсорбенты на основе оксида алюминия, которые допускают многократное использование в циклическом режиме без значительной потери активности и без необходимости их реактивирования с применением обычно используемой высокой температуры для обезвоживания. Экстрагированные окисленные соединения серы вводят в высококипящие технологические потоки продуктов нефтепереработки для последующего удаления методом быстрого испарения, при котором регенерируется также метанол для возврата на стадию десорбции адсорбата с оксида алюминия.

Окисляющий раствор в соответствии с изобретением предпочтительно получают путем смешивания имеющегося на рынке раствора муравьиной кислоты (96% (мас.)) с имеющимся на рынке раствором пероксида водорода, обычно поставляемого в концентрациях 30% (мас.), 35% (мас.) и 50% (мас.) во избежание возникновения опасности, связанной с работой с 70%-ным пероксидом водорода в условиях нефтеперерабатывающего предприятия. Эти растворы смешивают, получая окисляющий материал, содержащий от приблизительно 0,5% (мас.) до приблизительно 4% (мас.) пероксида водорода, менее чем 25% (мас.) воды, остальное составляет муравьиная кислота. Источниками воды в этом окисляющем и экстракционном растворе являются, как правило, вода, содержащаяся в растворах пероксида и кислоты, и вода, содержащаяся в возвратной муравьиной кислоте, если процесс осуществляется в циклическом режиме. В зависимости от обстоятельств можно вводить дополнительные количества воды без отрицательных последствий для осуществления настоящего изобретения при условии соблюдения указанных критериев, однако с точки зрения экономичности процесса важно поддерживать низкое содержание воды, как указано в настоящем описании. Концентрация расходуемого в реакции пероксида водорода в окисляющем растворе предпочтительно составляет от приблизительно 1% (мас.) до приблизительно 3% (мас.), а наиболее предпочтительно - от 2% (мас.) до 3% (мас.). Предельное содержание воды ограничено значением не более чем 25% (мас.), но предпочтительно оно лежит в пределах от 8% (мас.) до 20% (мас.), а наиболее предпочтительно составляет от приблизительно 8% (мас.) до приблизительно 14% (мас.). Окисляющий и экстракционный раствор, применяемый при осуществлении настоящего изобретения, содержит от прибли-

зительно 75% (мас.) до приблизительно 92% (мас.) карбоновой кислоты, предпочтительно муравьиной кислоты, и предпочтительно от 79% (мас.) до приблизительно 89% (мас.) муравьиной кислоты. Молярное отношение количеств кислоты, предпочтительно муравьиной кислоты, и пероксида водорода, полезное при осуществлении настоящего изобретения, составляет по меньшей мере 11:1 и в наиболее общем случае лежит в пределах от приблизительно 12:1 до приблизительно 70:1, предпочтительно от приблизительно 20:1 до приблизительно 60:1.

Такие условия обеспечивают быстрое и полное окисление соединений серы и практически полное экстрагирование их из продуктов нефтепереработки, например, из дизельного топлива, топлива для реактивных двигателей или бензина, содержащих от приблизительно 200 млн<sup>-1</sup> до приблизительно 1500 млн<sup>-1</sup> серы, а также эффективное окисление и экстрагирование органических соединений серы, присутствующих в топливе в более высоких концентрациях. Поскольку необходимое молярное количество пероксида водорода пропорционально количеству присутствующей серы и поскольку пероксид расходуется в процессе, то стоимость этого материала может отрицательно влиять на экономические характеристики производства, если количество присутствующей серы чрезмерно велико или если в обрабатываемом материале присутствуют другие углеводороды, поддающиеся окислению, как это имеет место, например, в сырой нефти. Конечно, пероксид водорода имеет природную склонность к разложению на воду и кислород, не вступающий в реакцию при этих условиях. Поэтому настоящее изобретение наиболее полезно для тонкой очистки от малых количеств серы, например, менее чем приблизительно 1000 млн<sup>-1</sup>, углеводородных топлив, готовых к продаже, а не для удаления серы из сырых нефтей, содержащих ее в больших количествах.

При окислении органических соединений серы с применением пероксида водорода стехиометрическое соотношение реагентов составляет 2 моль пероксида водорода на 1 моль прореагировавшей серы. При осуществлении настоящего изобретения количество окисляющего раствора должно быть таким, чтобы оно соответствовало количеству пероксида водорода, превышающему стехиометрическое количество по меньшей мере в два раза, предпочтительно приблизительно в 2-4 раза. Можно применять и большие количества, однако лишь ценой увеличения затрат, поскольку обнаружено, что при превышении необходимого количества более чем в 4 раза достигается лишь незначительное улучшение окисления серы. Кроме того, в целях сведения к минимуму потерь пероксида водорода за счет побочных реакций разложения, в окисляющем растворе в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно использо-

вать низкие концентрации пероксида водорода в пределах от приблизительно 0,5% (мас.) до приблизительно 4% (мас.). Неожиданно было обнаружено, что при таких концентрациях и при температуре реакции приблизительно 95°C процессы быстрого и полного окисления и экстрагирования соединений серы из углеводородных топлив с относительно низким содержанием серы успешно конкурируют с побочной реакцией разложения пероксида, что обеспечивает практичность и экономичность процесса обессеривания таких топлив. Как правило, количество присутствующей серы определяют в пересчете на тиофеновую серу. Если вся сера присутствует в исходном топливе в виде дибензтиофена или тиофена, то после ее удаления на стадии окисления и экстракции можно достигнуть содержания серы в обработанном топливе менее чем приблизительно 10 млн<sup>-1</sup>. Для удаления других серосодержащих соединений даже после их окисления может оказаться необходимым выполнение дополнительных стадий экстрагирования и удаления, в зависимости от типа присутствующих соединений серы и растворимости их в обработанном топливе.

Неожиданно обнаружено, что посредством ограничения количеств присутствующих воды и пероксида водорода и условий реакции в соответствии с настоящим изобретением достигается почти полное окисление органических соединений серы с высокой скоростью при низких концентрациях пероксида, при относительно небольшом избытке пероксида по сравнению со стехиометрически необходимым количеством и при обработке топлив с относительно низким содержанием серы; все эти условия характеризуются в известных процессах как кинетически неблагоприятные. Помимо этого неожиданного результата, процесс выполним при незначительных потерях дорогостоящего пероксида водорода на ожидаемые побочные реакции самопроизвольного разложения или взаимодействия с другими углеводородами.

Хотя изобретение описано ниже с некоторыми подробностями, для сведущего специалиста должно быть ясно, что авторы настоящего изобретения не имеют намерения отказываться от какого бы то ни было концептуального признака настоящего изобретения в отношении понижения содержания органических соединений серы в топливах и светлых нефтепродуктах.

#### Краткое описание фигур

На фиг. 1 представлена принципиальная технологическая схема предпочтительного процесса в соответствии с настоящим изобретением, где удаление серы выполняется с применением только стадии окисления/экстракции.

На фиг. 2 показана альтернативная принципиальная технологическая схема, представляющая предпочтительную последовательность обработки с целью дополнительного удаления

окисленных соединений серы, растворимых в углеводородном топливе.

На фиг. 3 представлены полученные результаты в форме графика зависимости остаточного содержания серы в топливе от концентрации муравьиной кислоты в окисляющем и экстракционном растворе в соответствии с настоящим изобретением, полученные с использованием математической модели, разработанной на основании экспериментов, описанных в примере 1.

На фиг. 4 представлены полученные результаты в форме графика зависимости остаточного содержания серы в топливе от предпочтительной концентрации пероксида водорода в окисляющем и экстракционном растворе в соответствии с настоящим изобретением, полученные с использованием математической модели, разработанной на основании экспериментов, описанных в примере 1.

На фиг. 5 представлены полученные результаты в форме графика зависимости остаточного содержания серы в топливе от стехиометрического избытка пероксида водорода при различных концентрациях муравьиной кислоты в окисляющем и экстракционном растворе в соответствии с настоящим изобретением, полученные с использованием математической модели, разработанной на основании экспериментов, описанных в примере 1.

На фиг. 6 показано влияние молярного отношения муравьиной кислоты к пероксиду водорода (при различных значениях стехиометрического избытка последнего) на полноту окисления серы; графики построены на основании данных, полученных и описанных в примере 1.

На фиг. 7 представлены экспериментальные результаты зависимости остаточного содержания серы в топливе при фиксированном значении стехиометрического избытка пероксида водорода и его концентрации, полученные из данных экспериментов, описанных в примере 2.

#### **Подробное описание изобретения**

Изобретение, кратко охарактеризованное в предыдущем разделе, описано ниже более подробно. Способ в соответствии с настоящим изобретением неожиданно обеспечивает почти количественное окисление органических соединений серы при тонкой очистке промышленно выпускаемых дизельных топлив, бензина, керосина и других светлых углеводородных продуктов, получаемых при нефтепереработке, как правило, после гидрирования в гидрогенизационной установке, где происходит восстановление и удаление серосодержащих соединений, после которого в топливе остается небольшое количество соединений серы, которые трудно поддаются гидрированию. Хотя реакция окисления органических соединений серы пероксидом водорода и муравьиной кислотой сама по себе хорошо известна, неожиданный эффект состоит в том, что их полное, почти количест-

венное окисление в углеводородных материалах, содержащих малые количества органических соединений серы, до приблизительно 1500 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно от приблизительно 200 млн<sup>-1</sup> до приблизительно 1000 млн<sup>-1</sup>, достигается при проведении реакции с окисляющим и экстракционным раствором, содержащим низкие концентрации пероксида водорода, как правило, от приблизительно 0,5% (мас.) до приблизительно 4% (мас.), предпочтительно от 0,5% (мас.) до 3,5% (мас.) или от 2% (мас.) до 3% (мас.), в присутствии малых количеств воды, менее чем приблизительно 25% (мас.), предпочтительно менее чем приблизительно 20% (мас.), более предпочтительно в пределах от приблизительно 8% (мас.) до приблизительно 20% (мас.), наиболее предпочтительно в пределах от приблизительно 8% (мас.) до приблизительно 14% (мас.) Остаток окисляющего раствора составляет муравьиная кислота. Окисляющий и экстракционный раствор, применяемый при осуществлении настоящего изобретения, содержит от приблизительно 75% (мас.) до приблизительно 92% (мас.) карбоновой кислоты, предпочтительно муравьиной кислоты, и предпочтительно от 79% (мас.) до приблизительно 89% (мас.) муравьиной кислоты. Молярное отношение количеств кислоты, предпочтительно муравьиной кислоты, и пероксида водорода, полезное при осуществлении настоящего изобретения, составляет по меньшей мере приблизительно 11:1 и в общем случае лежит в пределах от приблизительно 12:1 до приблизительно 70:1, предпочтительно от приблизительно 20:1 до приблизительно 60:1. Этот окисляющий раствор прибавляют к углеводороду в количестве, соответствующем количеству пероксида водорода, превышающему стехиометрическое количество, необходимое для реагирования с серой с образованием сульфона, в два раза, предпочтительно приблизительно в 2-4 раза; иными словами, на каждый моль серы в топливе должно приходиться более чем приблизительно 4 моль пероксида водорода. Стехиометрическое соотношение составляет 2 моль пероксида водорода на каждый моль тиофеновой серы. Таким образом, стехиометрический множитель (StF), равный двум, означает 4 моль пероксида на моль серы. Можно, конечно, применять и больший избыток, однако это не дает практических преимуществ. Неожиданным и важным фактом является то, что способ в соответствии с настоящим изобретением обеспечивает столь эффективное удаление органических соединений серы (т.е. с высокой скоростью и при незначительных потерях пероксида водорода) при низких концентрациях пероксида водорода в окисляющем и экстракционном растворе и при низких концентрациях серы в исходном топливе. Сведущим специалистам понятно, что для эффективного смешивания двух практически несмешивающихся жидкостей, а именно нефтяного топлива и вод-

ного окисляющего и экстракционного раствора, объемное соотношение нефтепродукт:вода должно быть меньше чем приблизительно 10:1 или, с другой стороны, приблизительно 20:1. Это означает, что эффективное смешивание можно обеспечить, перемешивая, например, 100 мл топлива с 5-10 мл водного раствора, однако попытка смешать 0,5-1 мл водного раствора (что соответствует случаю высокой концентрации пероксида) со 100 мл топлива оказалась бы чрезвычайно затруднительной. Если процесс требует для эффективной работы повышенных концентраций пероксида, что относится, например, к некоторым известным способам, то это условие соблюдения объемного соотношения приводит к употреблению на конечном этапе процесса окисления весьма больших количеств пероксида, не используемого для окисления серы и, следовательно, способного разлагаться вследствие побочных реакций. Для повышения коэффициента использования пероксида такие растворы необходимо возвращать в цикл. Перед возвратом необходимо удалять воду для соблюдения массового баланса, а любые дополнительные операции с неустойчивыми и небезопасными растворами пероксидов, поведение которых непредсказуемо, весьма трудно реализуемы. Решение этих проблем оказывается ненужным при сопоставлении с практичностью и преимуществами процесса в соответствии с настоящим изобретением.

При приготовлении окисляющего раствора пероксид водорода, который выпускается в продажу, как правило, в виде водных растворов с концентрацией 30% (мас.), 35% (мас.), 50% (мас.) и 70% (мас.), смешивают с муравьиной кислотой, которая также содержит приблизительно 4% остаточной воды. Муравьиная кислота выпускается в продажу, как правило, в 96%-ной концентрации, поэтому при смешении реагентов в систему вводится вода. В некоторых случаях может оказаться целесообразным добавление воды в систему. Даже с учетом значительной целесообразности сведения к минимуму количества воды с точки зрения успешной реализации способа по настоящему изобретению, хранение пероксида водорода высокой концентрации и работа с ним настолько опасны, что предпочтение следует отдавать приобретению 35%-ного раствора пероксида, хотя с технической точки зрения удовлетворительным является любой источник пероксида водорода при условии соблюдения требований к готовому окисляющему раствору, указанных ниже.

Обращаясь к фиг. 1 для подробного рассмотрения предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, следует иметь в виду, что это подробное описание приведено лишь в качестве примера и что его нельзя рассматривать как ограничение любых других модификаций или изменений в процессе, несущественно отличающихся от описанных

здесь и заявленных в формуле признаков либо отказ от таких признаков. Что касается процесса, то серосодержащее топливо поступает в систему по линии 10. Если исходным материалом является, например, дизельное топливо, то современный продукт, получаемый нефтепереработкой, имеет максимальное содержание серы 500 млн<sup>-1</sup>. Недавние заявления органов охраны окружающей среды указывают, что они намереваются резко понизить этот допустимый максимум. Однако пониженные пределы содержания серы в подлежащих обработке топливах не скажутся существенно на эффективности способа по настоящему изобретению. Исходный материал поступает по линии 10 и, в случае необходимости, проходит через теплообменник 12, где он нагревается до температуры, слегка превышающей желательную температуру реакции. Если исходный материал поступает из хранилища, то может оказаться необходимым его нагрев, однако в случае его поступления с какой-либо иной стадии нефтепереработки он может быть достаточно горячим для непосредственного использования либо даже требовать охлаждения. При осуществлении настоящего изобретения окисление и экстракцию проводят при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 130°C, предпочтительно от приблизительно 65°C до приблизительно 110°C, наиболее предпочтительно от приблизительно 90°C до приблизительно 105°C. Исходный материал нагревают до более высокой температуры, так что после прохождения по линии 14 в линию 16, где его смешивают с окисляющим раствором, получаемая реакционная смесь охлаждается, и ее температура входит в допустимые пределы температуры реакции. Пероксид водорода поступает в смеситель 18 по линии 20 и смешивается с потоком кислоты 22, образуя окисляющий раствор, который в линии 16 соединяют с нагретым исходным материалом, поступающим по линии 14. В смеситель 18 можно добавлять также регенерированную кислоту для повторного использования.

Поток исходного материала и окисляющего раствора поступает в реактор 24, где происходит окисление и экстрагирование; обычно для удовлетворительного окисления присутствующих органических соединений серы и экстрагирования окисленных соединений из топлива достаточно времени контакта от приблизительно 5 мин до приблизительно 15 мин. Реактор должен иметь конструкцию, обеспечивающую эффективное смешение топлива с окисляющим и экстракционным раствором, например, представлять собой ряд последовательно расположенных магистральных смесителей или реакционных сосудов с мешалками. Время пребывания (контакта) в реакторе предпочтительно составляет от приблизительно 5 мин до 7 мин; при соответствующем стехиометрическом избытке и концентрациях компонентов окисляющего рас-

твор для полной конверсии при тонкой очистке топлив с низким содержанием соединений серы (например, серийно выпускаемого дизельного топлива) требуется не более чем приблизительно 15 мин. Возможно использование более длительного контакта без выхода за пределы объема изобретения, в частности, при применении пониженных концентраций муравьиной кислоты. Пригодными для этой стадии реакторами являются последовательности реакторов непрерывного действия с мешалками (CSTR), предпочтительно последовательность из 2 или 3 реакторов. Сведущим специалистам известны другие реакторы, способные обеспечить надлежащее смешение окисляющего раствора с углеводородом; такие реакторы также могут быть применены.

После прохождения экзотермической реакции окисления окисленные органические соединения серы приобретают растворимость в окисляющем растворе в степени, соответствующей их растворимости в углеводороде или водном растворе, и, таким образом, упомянутый раствор не только вызывает окисление соединений серы в углеводородном топливе, но и служит для экстрагирования существенной части этих окисленных веществ из углеводородной фазы в водную фазу окисляющего раствора. Продукт реакции выходит из реактора 24 окисления по линии 26 в виде горячей двухфазной смеси и поступает в отстойник 28, где происходит разделение фаз, причем фаза углеводородного топлива с пониженным содержанием серы выходит из сепаратора 28 по линии 30. Эту фазу дополнительно нагревают в теплообменнике 32 и по линии 34 подают в барабан 36 быстрого испарения, где происходит быстрое испарение топлива с отделением остаточной кислоты и воды. Азеотропную смесь воды с муравьиной кислотой отводят из барабана 36 быстрого испарения по линии 39 для возврата в цикл в виде части подпитки окисляющего раствора в смесителе 18. В альтернативном варианте может потребоваться дополнительная обработка кислоты и воды (не показанная на схеме) с помощью дистилляции. Неожиданно обнаружено, что предпочтительная в соответствии с настоящим изобретением высокая концентрация кислоты в окисляющем растворе при низком содержании воды обеспечивает дополнительное преимущество в форме повышения экстрагирующей способности по отношению к сульфонам, образующимся в результате реакции окисления.

Топливо отводят из барабана 36 быстрого испарения по линии 38 и, как показано на фиг. 1, охлаждают в теплообменнике 40 для последующего фильтрования или обработки в сборнике 41 с целью удаления остаточной воды, кислоты и возможных следов соединений серы, которые удаляются при фильтровании. К топливу перед поступлением в сборник 41 можно прибавлять с помощью линии 44 некоторое ко-

личество каустика или оксида кальция для нейтрализации остаточной кислоты в обработанном топливе. Хотя можно применять любой материал, подходящий для нейтрализации кислоты, применение сухого оксида кальция (негашеной извести) обеспечивает не только нейтрализацию остаточной кислоты, но также обезвоживание топлива, как легко определит сведущий специалист. Присутствие твердого оксида кальция обеспечивает легкость удаления скрытых осадков остаточных окисленных соединений серы за счет затравливания кристаллизации и фильтрования. Требуется лишь незначительное количество оксида кальция, которое легко определит сведущий специалист по результатам анализа углеводородной фазы топлива. Применение негашеной извести технически предпочтительно по сравнению с промывкой щелочным раствором с последующим обезвоживанием солью. Топливо и твердые соли кальция поступают в аппарат 42 последующей обработки, который может представлять собой любой подходящий сепаратор жидкой и твердой фаз. Из аппарата 42 последующей обработки топливо направляют по линии 46 в хранилище 48.

Хотя обезвоживание и окончательную очистку топлива можно осуществить многими известными способами, вышеописанный способ дает удовлетворительные результаты при осуществлении настоящего изобретения. Твердые продукты отводят из аппарата 42 последующей обработки по линии 43 для соответствующей утилизации или удаления. Подробности таких операций хорошо известны технологам.

Водный окисляющий и экстракционный раствор, который содержит окисленные соединения серы, отводят из сепаратора 28 по линии 50, где его предпочтительно смешивают с горячим газойлем из технологического потока 51 и направляют по линии 54 в аппарат 56 быстрого испарения для отделения кислоты и воды от окисленных соединений серы, большей частью в форме сульфонов, которые вследствие растворимости или в виде тонкой дисперсии переходят в газойль и удаляются из аппарата 56 быстрого испарения по линии 58 для последующей обработки или удаления, например, на коксование. Условия работы и операции, выполняемые при работе упомянутой установки, известны технологам. Если при осуществлении настоящего изобретения используется газойль, как описано здесь и ниже, то, как правило, он представляет собой поток продуктов нефтепереработки, предназначенный для утилизации в установках для коксования или аналогичных. Это обеспечивает еще одно преимущество настоящего изобретения, поскольку при удалении серы из топлива не образуется еще один поток опасных отходов, трудно поддающихся утилизации. Добавление газойля на этой стадии процесса способствует быстрому испарению воды и кислоты в аппарате 56 быстрого испарения и при этом

отделению серосодержащих соединений вместе с серой, уже содержащейся в газойле, для эффективной их утилизации. Количество используемого газойля, естественно, зависит от количества серосодержащих соединений в технологическом потоке. Это количество не имеет существенного значения, с тем исключением, что желательно, чтобы все соединения серы, содержащиеся в водном потоке, переходили в поток газойля за счет растворения или диспергирования в нем. Кроме того, поскольку в технологических процессах, происходящих вблизи места осуществления настоящего изобретения, обычно образуются потоки газойля при повышенных температурах, такой материал с повышенной температурой можно использовать для повышения эффективности испарения в аппарате 56 быстрого испарения. Сведущему специалисту, разумеется, понятно, что если эта температура слишком высока, то водные материалы могут испаряться преждевременно, следовательно, необходимо корректировать температуру и давление на этой стадии. Имеет место, однако, преимущество, заключающееся в том, что такой поток можно использовать для повышения температуры материала и тем самым повысить эффективность разделения в аппарате 56 быстрого испарения. Соответствующие параметры хорошо известны сведущему специалисту.

Верхний погон из аппарата 56 быстрого испарения отводят по линии 59 в колонну 60 азеотропной дистилляции, откуда воду отводят в виде верхнего погона по линии 64, а регенерированную муравьиную кислоту, содержащую незначительное количество остаточной воды, возвращают в процесс по линии 62 после охлаждения в теплообменнике 52, откуда ее подают в смеситель 18 для повторного использования. В случае, если муравьиная кислота в линии 39 требует дополнительного отделения воды, ее также можно подать в дистилляционную колонну 60 вместе с верхним погоном из линии 59.

В качестве одного из путей обработки серосодержащих соединений на фиг. 1 показано, что такие соединения отводят из аппарата 56 по линии 58 вместе с газойлем, если он используется в процессе, для последующего направления, например, в коксовальную установку. Другая схема удаления предусматривает передачу упомянутых сульфонов с введением их в потоки горячего асфальта. Еще одним вариантом является отгонка большей части кислоты и воды для возврата в цикл, при этом в кубе остается более концентрированный раствор сульфонов, который можно охладить для осаждения и извлечь из него твердые сульфоны путем фильтрования. Другие способы удаления очевидны для сведущих специалистов.

Альтернативный вариант осуществления изобретения показан на фиг. 2. Части оборудования и линии, показанные на фиг. 2, для удобства обозначены теми же позициями, что на

фиг. 1. В данном случае топливо загрязнено тиофенами, имеющими в молекулах другие углеводородные фрагменты и образующими поэтому в качестве продуктов реакции окисления растворимые в углеводородах сульфоны. Поток 46, выходящий из аппарата 42 для нейтрализации, обезвоживания и фильтрования, может еще содержать некоторые окисленные соединения серы, растворенные в топливе.

Присутствие остаточных окисленных соединений серы в углеводороде указывает, что существует равновесная растворимость этих соединений как в углеводородном топливе, так и в водной кислотной фазе. Остаточные окисленные соединения серы можно удалить из обработанного топлива известными способами жидкостно-жидкостной экстракции с применением соответствующих полярных растворителей, например, метанола, ацетонитрила, диметилсульфоксида, фуранов, хлорированных углеводородов, а также дополнительных объемов водных кислотных растворов в соответствии с настоящим изобретением. Однако экстрагирование растворителями для достижения низких (приближающихся к нулю) концентраций серы весьма громоздко, малоэффективно, затруднительно для практического применения и требует больших затрат, особенно в случае использования его для топлив с низкими исходными концентрациями серы, обеспечиваемыми на начальной стадии окисления и экстракции в соответствии с настоящим изобретением.

Неожиданно обнаружен эффективный и практически целесообразный способ достижения практически полного удаления остаточных окисленных соединений серы из топлива. Согласно способу в соответствии с настоящим изобретением, нейтрализованный, обезвоженный и отфильтрованный поток 46 топлива пропускают попеременно через адсорбционные колонны 70 и 72 с неподвижным или псевдоожиженным слоем твердого оксида алюминия (неактивированного), имеющего сравнительно большую удельную поверхность (например, характерную для мелкозернистого материала с размером зерен от 20 до 200 меш, т.е. 0,84-0,076 мм). Сведущим специалистам нетрудно подобрать соответствующий размер зерна, исходя из выбранных условий работы и доступности материала. Колонны 70 и 72 применяют в режиме многократных циклов адсорбции-десорбции без значительных потерь активности и, что наиболее важно, без необходимости реактивации путем высокотемпературной обработки, например, прокаливания, которое обычно применяют в некоторых промышленных процессах, где требуется применение активированного оксида алюминия. При обнаружении проскока серы в выходной поток одной колонны, выражающегося в превышении выбранной концентрации в линии 74, поток 46 переключают на вторую колонну 72, включенную параллельно.

После этого колонна 70 готова к циклу десорбции с целью удаления адсорбированных окисленных соединений серы и регенерации колонны для ее использования в следующем цикле адсорбции. В качестве концентрации проскока можно рассматривать любую концентрацию серы, приемлемую с точки зрения требований рынка, например, от  $30 \text{ млн}^{-1}$  до приблизительно  $40 \text{ млн}^{-1}$  серы. Момент наступления проскока зависит от объема подаваемого топлива и соотношения размеров колонны и размера зерна насадки; все эти факторы легко учесть сведущему специалисту.

Операции адсорбции-десорбции можно производить в колоннах с неподвижным слоем насадки, в псевдоожиженном слое оксида алюминия при противоточной циркуляции, в сочетаниях смесителя с осадителем и т.п., как известно сведущим специалистам. Цикл адсорбции можно выполнять при температуре окружающей среды при давлениях, обеспечивающих приемлемые скорости потока через насадочную колонну. Естественно, при желании можно применять другие условия. Цикл десорбции из колонны 70 начинают со слива топлива из колонны 70 в конце цикла адсорбции. Колонну 70 промывают потоком легкого углеводорода, например, легкого лигроина, для вытеснения остатков топлива, смачивающего поверхность твердого адсорбента. Для этой цели обычно достаточно объема лигроина, приблизительно равного объему слоя сорбента. Затем пропускают через колонну 70 пар или горячий газ для отдувки лигроина и высушивания слоя. Извлеченное топливо, слитое топливо, промывочный лигроин и лигроин, извлеченный путем сепарирования на стадии отдувки, подвергаются регенерации.

Собственно десорбцию окисленных соединений серы из твердого оксида алюминия предпочтительно выполняют путем пропуска горячего ( $50\text{--}80^\circ\text{C}$ ) метанола, подаваемого по линии 76, через насадочную колонну под давлением, достаточным для обеспечения надлежащей скорости потока через слой и одновременно для предотвращения быстрого испарения метанола в слое. Эту экстракцию можно эффективно обеспечить либо в режиме прямого тока, либо противотока по отношению к направлению потока в адсорбционной колонне. Часть метанольного экстракта можно возвращать в колонну с целью обеспечения достаточного времени пребывания для достижения высокой концентрации сульфонов во избежание использования больших объемов метанола. Для окончательной промывки перед обратным переключением колонны 70 на цикл адсорбции предпочтительно применять чистый метанол. Определено, что объем метанола, приблизительно равный объему слоя сорбента, экстрагирует около 95% общего количества сульфонов, адсорбированных на оксиде алюминия. Для

практически полной десорбции сульфонов можно использовать дополнительный объем метанола, приблизительно равный одному или удвоенному объему слоя, однако при циклическом процессе с применением процедуры регенерации в соответствии с настоящим изобретением в этом нет необходимости. Перед переключением на цикл адсорбции метанол сливают из колонны и пропускают через нее чистый метанол для обеспечения удаления удержанного метанольного экстракта. Предпочтительно метанолу дают испариться из колонны путем сброса противодавления, а затем удаляют остаточный метанол, смачивающий слой сорбента, с помощью отдувки паром или горячим газом.

Теперь колонна готова к возврату в цикл адсорбции без значительной потери адсорбционной способности и без необходимости реактивирования путем высокотемпературной обработки. Некоторое количество воды, химически связанной с оксидом алюминия в результате операций согласно настоящему изобретению, не оказывает отрицательного влияния на работу колонны в режиме адсорбции-десорбции. В других случаях химически связанная вода привела бы к потере работоспособности адсорбера, в котором применяется активированный оксид алюминия. Окончательно обработанное топливо отводят по линии 74 в хранилище 48 продукта при типичном значении остаточной концентрации серы менее чем приблизительно  $10 \text{ млн}^{-1}$ , приближающемся к нулю. Конкретный низкий уровень содержания остаточной серы можно обеспечить путем подбора его значений, рассматриваемых как характеристики проскока для колонн 70 и 72, с учетом экономических соображений. Уменьшение объема продукта, пропускаемого через колонны 70 и 72 в процессе адсорбции, по отношению к объему слоя сорбента обеспечивает, как правило, более низкие концентрации серы в готовом продукте. Окисление соединений серы на первой реакционной стадии обеспечивает возможность достижения уровня остаточной серы в готовом продукте менее чем приблизительно  $15 \text{ млн}^{-1}$ .

Обогащенный серой метанольный экстракт отводят по линии 78, смешивают с горячим газом в линии 80 и подвергают быстрому испарению в колонне 82 для извлечения метанола, который отводят в виде верхнего погона по линии 76 и возвращают в цикл. Окисленные соединения серы, например, сульфоны, переходят из метанола в газоль, и их отводят по линии 84 в виде нижней фракции для подачи, например, в коксовальную установку.

Как показано на фиг. 2, водный окисляющий раствор, содержащий теперь окисленные соединения серы, отводят из сепаратора 28 по линии 50, где его предпочтительно смешивают с горячим газом в линии 51 и подают по линии 54 в аппарат 56 быстрого испарения для отделения кислоты и воды от окисленных со-

единений серы, большей частью в форме сульфонов, которые переходят в газойль и удаляются из аппарата 56 быстрого испарения по линии 58 для последующей обработки или удаления, например, на коксование. Верхний погон из аппарата 56 быстрого испарения отводят по линии 59 и направляют в колонну 60 азеотропной дистилляции, откуда воду отводят в виде верхнего погона по линии 64, а регенерированную муравьиную кислоту, содержащую незначительное количество остаточной воды, возвращают в процесс по линии 62 после охлаждения в теплообменнике 52, откуда ее подают в смеситель 18 для повторного использования. Верхний погон из линии 39 при желании также можно подать в дистилляционную колонну 60 для дополнительного отделения муравьиной кислоты.

Возможны многочисленные модификации вышеописанного процесса, в частности, после отделения окисляющего и экстракционного раствора, содержащего окисленные соединения серы, обычно в форме сульфонов, от обработанного углеводородного топлива. Это обработанное топливо может после стадии окисления и экстракции в соответствии с настоящим изобретением иметь содержание серы от приблизительно  $120 \text{ млн}^{-1}$  до приблизительно  $150 \text{ млн}^{-1}$ , в зависимости от типа соединений серы, присутствующих в исходном материале. Сера может быть окислена полностью, но образующиеся окисленные соединения могут иметь отличную от нуля переменную растворимость в топливе и, следовательно, не экстрагироваться полностью окисляющим раствором. Для удаления окисленных замещенных тиофенов, например, алкилированных ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и т.д.) дибензтиофенов, требуются более сложные способы, чем для более простых соединений, описанных выше, например, для незамещенных тиофенов. Адсорбционно-десорбционная система с применением оксида алюминия и метанола, описанная выше, является одним из предпочтительных способов удаления алкилзамещенных сульфонов как продуктов окисления. Вышеописанный процесс в соответствии с настоящим изобретением выполним при относительно низких температурах и давлениях по сравнению с процессом последовательного гидрирования в гидрогенизационной установке и с применением относительно недорогого оборудования. Способ в соответствии с настоящим изобретением весьма эффективен для удаления специфических соединений серы, т.е. замещенных стерически затрудненных дибензтиофенов, которые трудно поддаются восстановлению даже при гидрировании в жестких условиях, и остаются в поставляемых на рынок дизельных топливах в количествах лишь незначительно меньших, чем законодательно установленный предел в  $500 \text{ млн}^{-1}$ . С учетом современных перспектив введения требований, снижающих допустимое максимальное содержание серы в топливах, например, в дизельных

топливах, до  $10\text{--}15 \text{ млн}^{-1}$  или менее, осуществление настоящего изобретения является весьма выгодным, если не необходимым. Это верно, в частности, с учетом применения на первый взгляд низких концентраций пероксида водорода и неожиданного открытия, что присутствие избытка воды препятствует эффективному полному окислению серы при низких концентрациях пероксида водорода, которое является предпосылкой достижения остаточных концентраций серы, близких к нулю.

Вышеизложенные результаты дополнительно иллюстрируются следующими примерами, которые предназначены для иллюстрации осуществления настоящего изобретения и более полного понимания его сущности, но не для ограничения его объема.

### Примеры

При отсутствии специальных указаний нижеследующая общая методика экспериментов относится ко всем примерам. Исходными материалами являются серосодержащие жидкие углеводороды. Различными материалами, подвергнутыми испытаниям в этих неограниченных примерах, являются:

(а) керосин (уд. вес  $0,800$ ), с добавкой дибензтиофена (DBT) в количестве, обеспечивающем конечное содержание серы приблизительно  $500 \text{ мг/кг}$ ;

(б) дизельное топливо (уд. вес  $0,8052$ ) с общим содержанием серы  $400 \text{ млн}^{-1}$  (т.е.  $\text{мг/кг}$ );

(с) дизельное топливо (уд. вес  $0,8052$ ) с добавкой DBT в количестве, обеспечивающем общее конечное содержание серы приблизительно  $7000 \text{ млн}^{-1}$ ;

(д) сырая нефть (уд. вес  $0,9402$ ) с содержанием серы  $0,7\%$  (мас.), разбавленная половинным объемом керосина;

(е) синтетическое дизельное топливо (уд. вес  $0,7979$ ), приготовленное путем смешения  $700 \text{ г}$  гексадекана с  $300 \text{ г}$  фенилгексана и растворения в смеси  $11$  модельных соединений серы в количестве, обеспечивающем общее содержание серы приблизительно  $1000 \text{ млн}^{-1}$ , и  $6$  соединений, не содержащих серы, для испытания их стойкости к окислению.

Каждую отдельную партию исходного материала анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС). Окисленные топлива анализировали тем же методом, и полученные результаты соотносили с составом исходных материалов. Как правило,  $100 \text{ мл}$  исходного материала нагревали до приблизительно  $100\text{--}105^\circ\text{C}$  в стеклянном реакторе, оборудованном механической мешалкой, обратным холодильником-конденсатором, термопарой, электронагревательной рубашкой с термостатированием и устройством ввода, под давлением приблизительно  $1/2$  дюйма водяного столба ( $125 \text{ Па}$ ). Затем прибавляли приготовленный окисляющий и экстракционный раствор при комнатной температуре и на-

чинали реакцию. После добавления указанного раствора температура понижалась, величина понижения зависела от добавленного количества раствора. Через короткий промежуток времени температура в реакторе достигала желаемого рабочего значения. Реальная температура колебалась в пределах  $\pm 3^\circ\text{C}$  от желаемого заданного рабочего значения, составляющего приблизительно  $95^\circ\text{C}$ . Окисление серы является экзотермической реакцией; в примерах с увеличенным количеством серы в исходном материале скорость нагрева при необходимости регулировали вручную. Как правило, приблизительно через 3 мин после прибавления окисляющего и экстракционного раствора температура повышалась до рабочего значения (в экспериментах, проводимых при  $95^\circ\text{C}$ ). Разделение фаз и отбор проб из углеводородной фазы производили через различные промежутки времени от приблизительно 15 мин до 1,5 ч после отстаивания для разделения двух жидких фаз в течение от приблизительно 2 мин до приблизительно 10 мин.

Окисляющие и экстракционные растворы в предпочтительном варианте осуществления изобретения готовили при комнатной температуре путем прибавления пероксида водорода к муравьиной кислоте (96% (мас.)) в химическом стакане. Отмерянное количество 30% (мас.) пероксида водорода прибавляли к муравьиной кислоте и перемешивали. Затем в случае необходимости прибавляли необходимое количество воды и перемешивали. Раствор был готов к употреблению через 3-10 мин.

#### Пример 1.

Была проведена серия экспериментов с целью оценки влияния стехиометрического множителя (StF) по пероксиду водорода, концентрации пероксида водорода и концентрации муравьиной кислоты на окисление и экстракцию серы из керосина, в который добавляли дибензтиофен с целью получения топлива с общим содержанием серы  $500 \text{ млн}^{-1}$ . Результаты испытаний иллюстрируют предпочтительный диапазон этих параметров состава окисляющего и экстракционного раствора, указывая на неожиданную возможность очистки от трудно удаляемых органических соединений серы при незначительных затратах. Обнаружено важное значение ограничения содержания воды в окисляющем растворе. Объем окисляющего и экстракционного раствора является переменной величиной и зависит от выбранных значений других параметров. Таким образом, общий объем применяемого для обработки топлива водного раствора зависит от StF, концентраций пероксида водорода и муравьиной кислоты, а общее количество пероксида водорода, в свою очередь, зависит от общего содержания серы в исходном топливе и от StF.

Результаты, полученные для некоторых значений стехиометрического множителя (StF) по пероксиду водорода, концентраций перокси-

да водорода и муравьиной кислоты, представлены в табл. 1. Окисляющие и экстракционные растворы, примененные при испытаниях, готовили путем смешения 30%-ного водного раствора пероксида водорода с муравьиной кислотой (96% (мас.)) в соотношениях, показанных в Таблице 1. Массовую долю воды в процентах рассчитывали по разности. Керосин нагревали до  $95^\circ\text{C}$  и прибавляли к нему раствор в количестве, соответствующем желаемому значению StF. Через 15 мин после смешения реагентов и инициирования реакции отбирали пробы. Анализ дополнительных проб, отобранных позднее через определенные промежутки времени вплоть до 1,5 ч, показал, что изменения показателей после первых 15 мин незначительны.

Таблица 1

Пробы, отобранные через 15 мин; заданная температура $95^\circ\text{C}$									
№ опыта	StF	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Муравьиная кислота	Вода	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Муравьиная кислота (96%), мл	Вода, мл	Общий объем, мл	Доля окисленной серы, %
		% (об.)	% (об.)	% (об.)					
1	2,0	2,0	72,0	26,0	0,51	5,21	1,56	7,28	44,7
2	1,0	1,0	57,6	41,4	0,25	4,17	3,11	7,53	10,8
3	1,0	1,0	86,4	12,6	0,25	6,26	0,57	7,08	41,8
4	1,0	1,0	57,6	41,4	0,25	4,17	3,11	7,53	15,5
5	1,0	3,0	57,6	39,4	0,25	1,39	0,85	2,49	24,8
6	3,0	1,0	57,6	41,4	0,76	12,52	9,33	22,61	25,0
7	2,0	2,0	72,0	26,0	0,51	5,21	1,56	7,28	56,5
8	1,0	3,0	86,4	10,6	0,25	2,09	0,00	2,34	41,1
9	3,0	1,0	86,4	12,6	0,76	18,77	1,70	21,23	93,3
10	1,0	3,0	57,6	39,4	0,25	1,39	0,85	2,49	33,2
11	3,0	1,0	86,4	12,6	0,76	18,77	1,70	21,23	92,1
12	1,0	1,0	86,4	12,6	0,25	6,26	0,57	7,08	38,7
13	3,0	1,0	57,6	41,4	0,76	12,52	9,33	22,61	58,0
14	2,0	2,0	72,0	26,0	0,51	5,21	1,56	7,28	64,0
15	3,0	3,0	57,6	39,4	0,76	4,17	2,54	7,47	50,6
16	3,0	3,0	86,4	10,6	0,76	6,26	0,00	7,02	91,6
17	1,0	3,0	86,4	10,6	0,25	2,09	0,00	2,34	46,1
18	3,0	3,0	57,6	39,4	0,76	4,17	2,54	7,47	28,2
19	3,0	3,0	86,4	10,6	0,76	6,26	0,00	7,02	94,9
20	2,0	2,0	72,0	26,0	0,51	5,21	1,56	7,28	48,5

Экспериментальные результаты, представленные в табл. 1, были использованы для разработки прогностической модели процесса окисления и экстракции серы в относительно узком предпочтительном диапазоне ключевых параметров. Было найдено, что для прогнозирования остаточного содержания неокисленной серы в углеводородной фазе в случае присутствия серы в виде DBT, обладающего сравнительно низкой реакционной способностью, можно использовать следующее уравнение:

$$Y = 2,07[H_2O_2][FA] - 2,95[StF][FA] - 4,81[FA] - 183,97[H_2O_2] + 127,11[StF] + 843,42,$$

где

Y - остаточное содержание неокисленной серы в нефтепродукте,  $\text{млн}^{-1}$  (мг/кг);

$[H_2O_2]$  - концентрация пероксида водорода в окисляющем и экстракционном растворе, % (мас.);

$[FA]$  - концентрация муравьиной кислоты в окисляющем и экстракционном растворе, % (мас.).

Процент окисления серы по отношению к ее содержанию в исходном топливе ( $500 \text{ млн}^{-1}$ ) можно рассчитать из величины Y следующим образом:  $X(\% \text{ окисления}) = 100 - (Y/500)/100$ . Так, для  $Y = 30 \text{ млн}^{-1}$   $X = 94\%$  окисления. Для  $Y = 8 \text{ млн}^{-1}$   $X = 98,4\%$  окисления серы.

Используя модель, разработанную на основе экспериментов этого примера, мы получили результаты, представленные графически на фиг. 3-6. Фиг. 3 показывает, что при благоприятной кинетике и выходах по реакции окисления серы ключевым параметром является концентрация муравьиной кислоты (т.е. ограничение количества воды). Легко заметить, что при возрастании концентрации муравьиной кислоты полнота окисления серы увеличивается, при этом объем окисляющего и экстракционного раствора зависит от желаемого значения StF.

Фиг. 4 показывает, что процесс окисления относительно нечувствителен к концентрации пероксида водорода при ограниченном количестве воды в растворе (т.е. при высоких концентрациях муравьиной кислоты). С точки зрения известного уровня техники такой эффект является неожиданным. Однако, как видно из фиг. 4, при более высоких концентрациях воды (т.е. при более низких концентрациях кислоты) полнота окисления серы возрастает с увеличением концентрации пероксида водорода, что ясно указывает на недостаток проведения процесса в таких средах. Независимость полноты окисления серы от изменений концентрации пероксида водорода в диапазоне низких значений последней (от 1% (мас.) до приблизительно 4% (мас.)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в соответствии с настоящим изобретением в предпочтительных растворах с высокими концентрациями муравьиной кислоты является явным преимуществом перед известными техническими решениями. Преимущество снижения концентрации пероксида при сохранении показателей качества процесса приводит к снижению потерь пероксида за счет побочных реакций в случаях рецикла, повышению эффективности смешения двух практически несмешивающихся жидких фаз в реакторе и разделения фаз по окончании реакции и к целесообразности проведения окисления в двух противоточных стадиях с целью максимального использования пероксида.

На фиг. 5 показано, что для достижения благоприятного уровня окисления серы при высокой скорости реакции в данной системе, где единственным соединением серы тиофенового типа является DBT, стехиометрический множитель должен предпочтительно лежать в пределах от 2,5 до 3,5, а наиболее предпочтительно - от 3 до 3,3. Стехиометрическое соотношение составляет 2 моль пероксида водорода на 1 моль тиофеновой серы. StF является показателем требуемого избытка пероксида (например, StF=2 означает 4 моль пероксида на 1 моль серы) для достижения высокой полноты окисления и экстракции серы при высокой скорости, приемлемой для промышленного процесса. Пероксид водорода разлагается вследствие побочных реакций, и разбавленные растворы в соответствии с настоящим изобретением способствуют сведению к минимуму потерь, обуславливаемых

этими побочными реакциями, и процесс в целом не основан на использовании больших объемов более концентрированного пероксида водорода. Концентрированные растворы требовали бы более широкого использования рецикла и, таким образом, увеличения потерь. Это также ясно из фиг. 5, где показано, что попытка увеличения полноты удаления серы путем удвоения StF в растворах, обогащенных водой (57,6% муравьиной кислоты) не эффективна, в отличие от случая растворов, обогащенных кислотой (86,4% муравьиной кислоты) в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг. 6 показывает с использованием прогностической модели, разработанной на основе результатов проведенных экспериментов, представленных в табл. 1, зависимость между молярным соотношением муравьиной кислоты и пероксида водорода и полнотой удаления тиофеновой серы из обрабатываемого топлива. Из этого рисунка ясно видно, что при различных значениях концентрации пероксида водорода и стехиометрического множителя упомянутое соотношение должно составлять по меньшей мере приблизительно 11:1, а предпочтительными являются значительно более высокие его значения в пределах широкого диапазона от приблизительно 12 до приблизительно 70, более узкий предпочтительный диапазон составляет от приблизительно 20 до приблизительно 60. Фиг. 6 показывает также, что введение 4% пероксида водорода в окисляющий и экстракционный раствор если и дает преимущество, то лишь незначительное.

#### Пример 2.

Была проведена еще одна серия экспериментов, выполненных, как описано выше, для иллюстрации эффективности одностадийного окисления и экстракции серы в керосине с добавкой DBT в количестве, соответствующем общему содержанию серы приблизительно 500  $\text{млн}^{-1}$ . Пробы отбирали из органической фазы через 15 мин и 1,5 ч после отстаивания массы для разделения двух жидких фаз при рабочей температуре. Перед анализом пробы не подвергали дополнительной промывке или иной обработке. Результаты представлены в табл. 2. Из этих данных видно, что полнота окисления свыше 98% достигается без труда. Видно также, что после первых 15 мин реакции с применением растворов, обогащенных кислотой, дальнейших изменений практически не наблюдается. Также видно, что результаты применения растворов с высоким содержанием воды варьируют в более широких пределах и менее воспроизводимы. Реакция и экстракция заканчиваются в пределах первых 15 мин, в отличие от результатов, полученных при более высоком содержании воды в растворах, где в некоторых случаях окисление происходило и после этого 15-минутного периода. Фиг. 6 снова ясно указывает на важность ограничения количества воды в

окисляющем растворе в соответствии с настоящим изобретением путем применения высоких концентраций кислоты при постоянной относительно низкой концентрации пероксида водорода.

Таблица 2. Составы окисляющего раствора для системы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-дизтопливо

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , StF	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30%, мл	Муравьиная кислота (96%), мл	Добавленная вода, г	Общий объем, мл	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , % (мас.)	Муравьиная кислота, % (мас.)	Вода, (мас.)	Остаточная сера		Полнота окисления серы	
								15 мин, млн <sup>-1</sup>	1,5 ч, млн <sup>-1</sup>	15 мин, %	1,5 ч, %
3,27	0,83	18,19	4,623	23,65	1,0	76,8	22,2	85	60	83	88
3,27	0,83	6,74	0,760	6,33	2,8	79,7	17,5	150	35	70	93
3,27	0,83	9,44	1,433	11,70	2,0	79,7	18,3	9	10	98	98
3,27	0,83	9,66	1,156	11,65	2,0	81,6	16,4	10	10	98	98
3,27	0,83	9,66	1,156	11,65	2,0	81,6	16,4	10	10	98	98
3,27	0,83	9,85	0,809	11,59	2,0	84,0	14,0	4	7	99	99
3,27	0,83	5,68	1,387	7,90	3,0	72,0	25,0	90	120	82	76
3,27	0,83	5,68	1,387	7,90	3,0	72,0	25,0	110	81	78	84
3,27	0,83	6,29	0,647	7,77	3,0	79,7	17,3	35	42	93	92
3,27	0,83	6,44	0,462	7,74	3,0	81,6	15,4	10	10	98	98
3,27	0,83	6,53	0,231	7,70	3,0	84,0	13,0	5	5	99	99
3,27	0,83	6,82	1,849	9,50	2,5	72,0	25,5	23	24	95	95
3,27	0,83	7,55	0,962	9,34	2,5	79,7	17,8	120	70	76	86
3,27	0,83	7,73	0,740	9,30	2,5	81,6	15,9	20	25	96	95
3,27	0,83	7,96	0,462	9,25	2,5	84,0	13,5	10	10	98	98
3,27	0,83	7,96	0,462	9,25	2,5	84,0	13,5	10	9	98	98

### Пример 3.

Были проведены эксперименты по вышеописанной методике с промышленным дизельным топливом, содержащим, по данным изготовителя, приблизительно 400 млн<sup>-1</sup> общей серы, большей частью тиофеновой, при высокой концентрации кислоты (86,4% (мас.) муравьиной кислоты, 90% (мас.) 96%-ной кислоты) и 2,55% (мас.) пероксида водорода. Значение StF было 3,3. Раствор был приготовлен путем смешения 8,19 мл муравьиной кислоты (96%), 0,83 мл 30%-ного пероксида водорода и 0,815 мл дистиллированной воды.

Для сопоставления обработанного продукта с исходным материалом с целью демонстрации практически полного исчезновения тиофеновых соединений серы из углеводородной фазы (дизельного топлива) были использованы газовые хроматограммы. Анализ показал, что практически вся сера в исходном продукте содержалась в виде триметилбензтиофенов. После реакции окисления продукт практически не содержал тиофеновой серы. Образовавшиеся сульфоны были извлечены из водного экстракта и идентифицированы, в основном, как сульфоны триметилбензтиофенов. Показано, что вышеуказанный состав раствора обеспечивает эффективное (полное) окисление органических соединений серы в промышленном дизельном топливе, содержащем серу в виде алкилированных бензтиофенов, а не DBT.

### Пример 4.

Были проведены эксперименты с использованием промышленного дизельного топлива с общим содержанием серы приблизительно 400 млн<sup>-1</sup> большей частью в виде C<sub>3</sub>- и C<sub>4</sub>-бензтиофенов, в которое дополнительно добавляли дибензтиофен (DBT) до конечной общей концентрации серы приблизительно 7000 млн<sup>-1</sup>. В трех опытах это намеренно загрязненное дизельное топливо обрабатывали тремя различными окисляющими и экстракционными растворами, имеющими значения StF, концентраций пероксида водорода и муравьиной кислоты (воды) в пределах диапазонов, предлагаемых настоящим изобретением. Концентрация му-

равьиной кислоты в этих растворах была постоянной и составляла 86,4% (мас.). Стехиометрический множитель составлял 2,5. Опыты проводили при концентрациях пероксида водорода 1,5% (мас.); 2,0% (мас.) и 3% (мас.), изменяемых путем варьирования количества воды (соответственно 12,1% (мас.); 11,6% (мас.) и 10,6% (мас.)), и с варьированием общего объема окисляющего и экстракционного раствора. Изменения были в пределах предпочтительного диапазона значений этих переменных, предлагаемого настоящим изобретением. Методика экспериментов, описанная выше, была модифицирована путем добавления окисляющего раствора порциями по 1/4 части общего количества в 4 приема, через 10-минутные интервалы на протяжении 30 мин. Целью этого было уменьшение падения температуры, вызванного добавлением увеличенного объема раствора, имеющего температуру окружающей среды, и обеспечения компенсации этого падения повышением температуры за счет тепла реакции, выделяющегося вследствие повышенного содержания серы в исходном материале по сравнению с промышленным дизельным топливом. Пробы отбирали в конце процесса, через приблизительно 20 мин после последнего добавления окислителя (общая длительность процесса 50 мин). Результаты анализа методом ГХ/МС показали, что во всех опытах, проведенных при составе раствора в пределах указанного предпочтительного диапазона, окисление тиофеновых соединений было практически полным и быстрым, даже несмотря на присутствие серы в высоких концентрациях. Опыты также показали вышеуказанную относительную нечувствительность процесса к концентрации пероксида водорода при указанной высокой концентрации кислоты и постоянном StF.

Этот пример показывает, что растворы с низкой концентрацией пероксида и высокой концентрацией кислоты при низком содержании воды в соответствии с настоящим изобретением весьма эффективно окисляют почти полностью многие различные тиофеновые соединения, как правило, присутствующие в топливах, и менее реакционноспособный DBT даже при значительно повышенных содержаниях серы в топливе. Показана также эффективная экстракция DBT-сульфона, который значительно менее растворим в дизельном топливе. Остаточная равновесная концентрация приблизительно 150 млн<sup>-1</sup> серы обусловлена повышенной растворимостью алкилзамещенных сульфонов в дизельном топливе.

### Пример 5.

Были проведены эксперименты с использованием промышленного дизельного топлива с общим содержанием тиофеновой серы приблизительно 250 млн<sup>-1</sup>, большей частью в виде C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-замещенных дибензтиофенов.

Шесть партий по 200 мл каждая окисляли, как описано в предыдущих примерах, растворами с  $\text{StF}=3$ , концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2$  2% (мас.) и концентрацией муравьиной кислоты 85% (мас.) (добавленной в виде 96%-ной кислоты с 16,4% (мас.) воды). Все окисленные партии дизельного топлива смешивали между собой, дважды промывали водой (100 частей воды на 200 частей топлива). Промытое топливо полностью отделяли от свободной воды, нейтрализовали, обезвоживали путем суспендирования в нем оксида кальция (1% (мас.)) и фильтровали через фильтрующий элемент с диаметром пор 0,45 мкм. Окисленное и очищенное дизельное топливо анализировали методом ГХ/МС и на общее содержание серы. Результаты ГХ/МС показали практически полное окисление всей тиофеновой серы в сульфоны. Однако анализ на общую серу показал концентрацию остаточной серы в полностью окисленном топливе приблизительно  $150 \text{ млн}^{-1}$ . Это остаточное количество серы обусловлено переменной и отличной от нуля растворимостью  $\text{C}_3\text{-C}_5$ -замещенных дибензтиофенсульфонов. Незамещенный DBT-сульфон практически нерастворим в дизельном топливе при температуре окружающей среды и поэтому экстрагируется окисляющим и экстракционным раствором. Чем выше молекулярная масса алкильного заместителя при цикле DBT, тем выше растворимость соответствующего сульфона в дизельном топливе.

Для удаления остаточной окисленной серы до желаемого уровня ниже чем  $15 \text{ млн}^{-1}$  вышеописанное окисленное дизельное топливо пропускали через слой оксида алюминия в насадочной колонке. Для этой цели применяли активированный оксид алюминия (активность по Брокману 1, производитель Applied Chemical Company) после подготовки, служащей для понижения его активности по сравнению с обычно применяемой в области нефтепереработки. Перед заполнением колонки тонкоизмельченный оксид алюминия обрабатывали, как описано ниже. Оксид алюминия смешивали в стакане с избытком воды, промывали и оставляли стоять в воде на ночь. Затем его размешивали и удаляли мелкие частицы декантацией, не допуская их оседания. Эту операцию повторяли несколько раз. Затем пасту оксида алюминия, оставшуюся на дне стакана, классифицировали мокрым способом (в воде) и промывали большим количеством воды, собирая для дальнейшего употребления только фракцию  $-75/+150 \text{ мкм}$ . Водную суспензию декантировали, затем несколько раз размешивали с метанолом для удаления свободной воды, а потом повторяли эту процедуру, применяя ацетон для удаления метанола. Смоченный ацетоном оксид алюминия оставляли для высушивания в условиях окружающей среды и получали сухой сыпучий мелкозернистый материал. Приблизительно 65 г этого нейтрального деактивированного оксида алюминия за-

гружали в колонку внутренним диаметром 1,5 см, снабженную рубашкой; объем насадки составлял приблизительно  $60 \text{ см}^3$ .

Приблизительно 750 мл вышеописанного окисленного дизельного топлива пропускали через эту колонку сверху вниз, и элюат собирали в виде отдельных фракций объемом по 50 мл с последовательной нумерацией. Эти фракции анализировали на общее содержание серы, результаты представлены в табл. 3. Видно, что общее остаточное содержание серы в дизельном топливе составляет  $5 \text{ млн}^{-1}$  и что предпочтительный предел  $15 \text{ млн}^{-1}$  достигается после прохождения через колонку приблизительно 450-500 мл материала. Видно также, что после смешения первых 12 из 15 фракций объемом по 50 мл получено 600 мл элюата со средней концентрацией серы  $13,5 \text{ млн}^{-1}$ , что еще ниже предпочтительного предела в  $15 \text{ млн}^{-1}$ . Сведущим специалистам понятно, что испытания в увеличенном масштабе дали бы еще лучшие результаты, т.е. количество объемов элюата, отнесенных к объему слоя сорбента, до проскока увеличится по меньшей мере вчетверо. Результаты испытаний в увеличенном масштабе не будут искажены влиянием очевидного отрицательного стеночного эффекта на качество элюата, если использовать колонку диаметром 1,5 см и длину слоя приблизительно 33 см. Экстракция будет также более эффективной (до проскока серы можно будет обработать большее число объемов материала, равных объему слоя), если поток вводить в колонку снизу.

Таблица 3

	50-мл фракция	Сера, $\text{млн}^{-1}$	Сера, $\text{млн}^{-1}$ , в суммарном обработанном объеме
Окисленное дизельное топливо	0	150	
1-й цикл	1	5	5,0
	2	6	5,5
	3	6	5,7
	4	7	6,0
	5	8	6,4
	6	9	6,8
	7	10	7,3
	8	12	7,9
	9	14	8,6
	10	18	9,5
	11	26	11,0
	12	41	13,5
	13	60	17,1
	14	90	22,3
	15	132	29,6
3-й цикл	1	4	
	4	7	

По окончании цикла адсорбции топливо из колонки сливали, промывали колонку (сверху вниз) 60 мл циклогексана для вытеснения остаточного дизельного топлива, а затем сушили, пропуская через колонку азот при циркулировании греющей жидкости с температурой приблизительно  $50^\circ\text{C}$  через рубашку колонки. Затем через нагретую колонку пропускали сверху вниз метанол, собирали последовательно три фракции метанольного экстракта объемом по 50 мл каждая и анализировали на общую серу и для идентификации соединений серы. ГХ/МС анализ показал, что все экстрагированные соединения представляли собой DBT-сульфоны, боль-

шей частью  $C_3$ - $C_5$ -замещенные. Показано также, что с первой 50-мл фракцией метанольного экстракта элюировалось приблизительно 95% общего количества серы.

Перед переходом ко второму циклу адсорбции сливали из колонки метанол, промывали колонку 50 мл ацетона для облегчения сушки от метанола и ацетона и пропускали через колонку азот вместо пара, применяемого в промышленных условиях. Циклы адсорбции-десорбции повторяли трижды.

Как показывают результаты, содержание серы в 1-й и 4-й фракциях элюата (по 50 мл) в третьем цикле адсорбции составляло соответственно 4 млн<sup>-1</sup> и 7 млн<sup>-1</sup>, и приблизительно равнялось показателям для соответствующих фракций элюата в первом цикле. Таким образом, оксид алюминия, предварительно деактивированный путем контакта с водой, можно эффективно использовать в циклическом режиме, предложенном в настоящем изобретении, без необходимости высокотемпературной реактивации, например, путем прокаливании.

Вышеизложенное описание изобретения и конкретные примеры показывают неожиданную эффективность окисляющего и экстракционного раствора и способа обессеривания углеводородных топлив, в частности, топлив с низким содержанием серы. Вышеприведенное описание дано с целью раскрытия преимуществ настоящего изобретения при применении его для обессеривания вышеупомянутых жидких топлив. Имея представление об этом способе из вышеприведенного обсуждения и примеров, сведущий специалист может модифицировать и адаптировать указанный способ без выхода за пределы сущности прилагаемых пунктов формулы изобретения. Соответственно, такие модификации, варианты и адаптации вышеуказанных способа и составов растворов следует рассматривать как охватываемые объемом пунктов формулы, представленных ниже.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления соединений серы из углеводородных топлив, включающий стадии введения серосодержащего топлива в контакт с водным окисляющим раствором, содержащим пероксид водорода и муравьиную кислоту в молярном соотношении муравьиной кислоты и пероксида водорода по меньшей мере приблизительно 11:1 и не более чем приблизительно 25% воды, в таком количестве, что количество присутствующего пероксида водорода приблизительно вдвое превышает стехиометрическое количество, необходимое для превращения присутствующих соединений серы в соответствующие сульфоны, при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 130°C, с образованием фазы углеводородного топлива, из которой сера удалена, и водной фазы, содержащей

окисленную серу, экстрагированную из упомянутой фазы углеводородного топлива;

отделения упомянутой водной фазы, содержащей экстрагированные соединения серы, от упомянутой фазы углеводородного топлива; и

извлечения углеводородной фазы, содержащей топливо с пониженным содержанием серы.

2. Способ по п.1, где молярное соотношение муравьиной кислоты и пероксида водорода составляет от приблизительно 20:1 до приблизительно 60:1.

3. Способ по п.1, включающий также стадию

быстрого испарения упомянутой водной фазы для отделения муравьиной кислоты и воды от окисленных соединений серы;

дистилляции упомянутой водной фазы для удаления воды из муравьиной кислоты и регенерации упомянутой кислоты.

4. Способ по п.3, включающий стадию возврата в цикл регенерированной кислоты как части кислоты, применяемой в упомянутом водном окисляющем растворе.

5. Способ по п.1, где муравьиная кислота присутствует в упомянутом окисляющем растворе в количестве от приблизительно 75 мас.% до приблизительно 92 мас.%, а пероксид водорода присутствует в количестве от приблизительно 0,5 мас.% до приблизительно 4 мас.%.

6. Способ по п.1, где стадия окисления происходит при времени контакта менее чем приблизительно 15 мин.

7. Способ по п.1, где количество добавляемого упомянутого окисляющего раствора достаточно для обеспечения стехиометрического избытка приблизительно в 2-4 раза по сравнению с количеством, необходимым для окисления присутствующей серы.

8. Способ по п.7, где стехиометрический избыток составляет приблизительно 3,0-3,3 раза по сравнению с количеством, необходимым для окисления присутствующей серы.

9. Способ по п.1, включающий дополнительно стадии

обработки упомянутой извлеченной углеводородной фазы количеством оксида кальция, достаточным для нейтрализации содержащейся в ней остаточной кислоты; и

отделения нейтрализованного топлива от оксида кальция.

10. Окисляющий и экстракционный состав для окисления органических соединений серы и экстрагирования в процессе упомянутого окисления окисленных органических соединений серы из углеводородных топлив, содержащих менее чем приблизительно 1500 млн<sup>-1</sup> серы в пересчете на бензтиофен, содержащий

от приблизительно 0,5% до приблизительно 3,5% пероксида водорода;

от приблизительно 75 мас.% до приблизительно 92 мас.% муравьиной кислоты; и

воду в количестве, не превышающем приблизительно 25 мас. %.

11. Состав по п.10, содержащий от приблизительно 2 мас. % до приблизительно 3 мас. % пероксида водорода, от приблизительно 79 мас. % до приблизительно 89 мас. % муравьиной кислоты и от приблизительно 8 мас. % до приблизительно 20 мас. % воды, в котором молярное соотношение муравьиной кислоты и пероксида водорода составляет от приблизительно 20:1 до приблизительно 60:1.

12. Способ удаления соединений серы из дизельного топлива, включающий стадии

введения упомянутого дизельного топлива при температуре приблизительно от 90°C до 105°C на период времени до приблизительно 15 мин в контакт с окисляющим раствором, содержащим:

от приблизительно 79 мас. % до приблизительно 89 мас. % муравьиной кислоты;

от приблизительно от 2 мас. % до приблизительно 3 мас. % пероксида водорода; и

от приблизительно 8 мас. % до приблизительно 14 мас. % воды,

в таком количестве, что молярное соотношение муравьиной кислоты и пероксида водорода составляет от приблизительно 20:1 до приблизительно 60:1, причем количество добавленного окисляющего раствора таково, что имеется стехиометрический избыток пероксида водорода приблизительно в 2,5-3,5 раза по сравнению с количеством, необходимым для окисления присутствующей в топливе серы;

экстрагирования в процессе стадии окисления окисленных органических соединений серы из дизельного топлива в упомянутый окисляющий раствор с образованием углеводородной фазы и водной фазы;

отделения упомянутой водной фазы, содержащей экстрагированные соединения серы, от упомянутой углеводородной фазы;

нейтрализации остаточной кислоты в топливе;

извлечения нейтрализованного дизельного топлива с содержанием серы менее чем приблизительно 25 млн<sup>-1</sup> и

регенерации муравьиной кислоты из водной фазы.

13. Способ по п.12, где муравьиную кислоту регенерируют путем проведения дополнительных стадий

быстрого испарения упомянутой водной фазы для отделения муравьиной кислоты и воды в виде верхнего погона от окисленных соединений серы;

дистилляции упомянутого верхнего погона для удаления воды из муравьиной кислоты и

возврата упомянутой кислоты в процесс для повторного использования в упомянутом окисляющем растворе.

14. Способ по п.13, где перед быстрым испарением упомянутой водной фазы для отделе-

ния муравьиной кислоты и воды от растворителя и окисленных соединений серы к отделенной водной фазе добавляют газойль.

15. Способ по п.12, где дизельное топливо содержит до приблизительно 500 млн<sup>-1</sup> (мас.) серы.

16. Способ удаления соединений серы из углеводородного топлива, содержащего бензтиофены, дибензтиофены и алкилзамещенные бензтиофены и дибензтиофены, включающий стадии

введения серосодержащего топлива при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 130°C в контакт с водным окисляющим раствором, содержащим пероксид водорода и муравьиную кислоту в молярном соотношении муравьиной кислоты и пероксида водорода по меньшей мере 11:1 и не более чем приблизительно 25% воды, в таком количестве, что количество присутствующего пероксида водорода более чем вдвое превышает стехиометрическое количество, необходимое для превращения присутствующих соединений серы в соответствующие сульфоны, причем образуется углеводородная фаза, содержащая окисленные алкилзамещенные бензтиофены и дибензтиофены в виде сульфонов, и водная фаза, содержащая практически все окисленные бензтиофены и дибензтиофены;

отделения водной фазы, содержащей экстрагированные окисленные бензтиофеновые и дибензтиофеновые соединения серы, от углеводородной фазы, содержащей окисленные алкилзамещенные бензтиофены и дибензтиофены;

быстрого испарения углеводородной фазы для отделения остаточной муравьиной кислоты и воды от углеводородной фазы;

нейтрализации и обезвоживания углеводородной фазы;

пропускания углеводородной фазы через слой оксида алюминия для адсорбирования окисленных алкилзамещенных бензтиофенов и дибензтиофенов из топлива и

выделения топлива, имеющего существенно сниженное содержание серы, из упомянутых окисленных соединений серы.

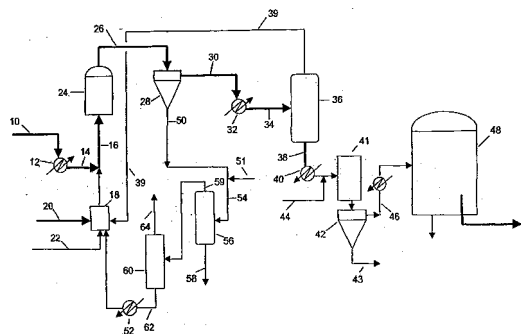
17. Способ по п.16, где обезвоживание и нейтрализацию выполняют путем добавления оксида кальция к фазе углеводородного топлива и топливо фильтруют для удаления из него твердых примесей.

18. Способ по п.16, включающий дополнительные стадии

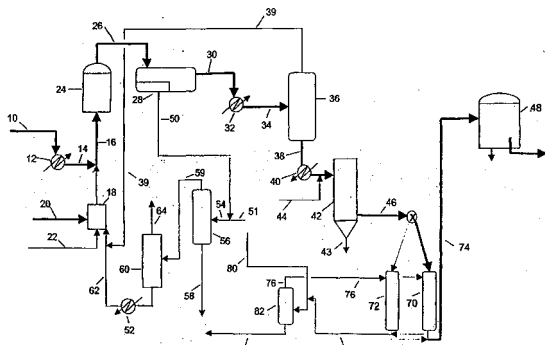
охлаждения углеводородной фазы между стадиями быстрого испарения и нейтрализации и обезвоживания и

добавления оксида кальция в поток углеводорода перед вводом в аппарат последующей обработки, служащий для разделения жидкости и твердой фазы.

19. Способ по п.16, где сера присутствует в топливе в количестве до приблизительно 7000 млн<sup>-1</sup>.

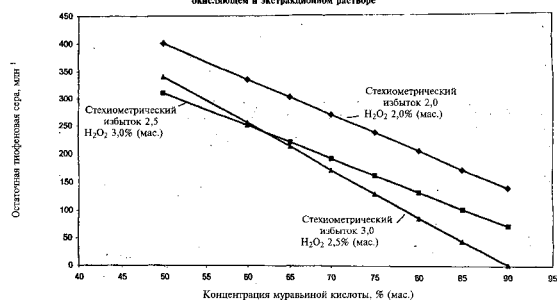


Фиг. 1



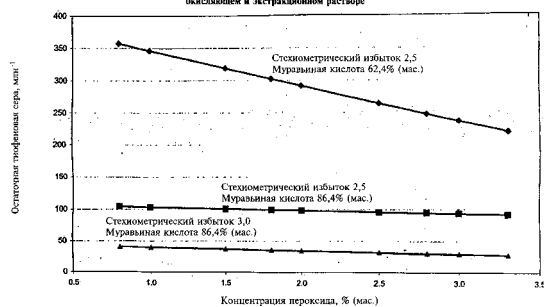
Фиг. 2

Зависимость остаточного содержания тиофеновой серы в углеводородной фазе от концентрации муравьиной кислоты в водном окислителе и экстракционном растворе



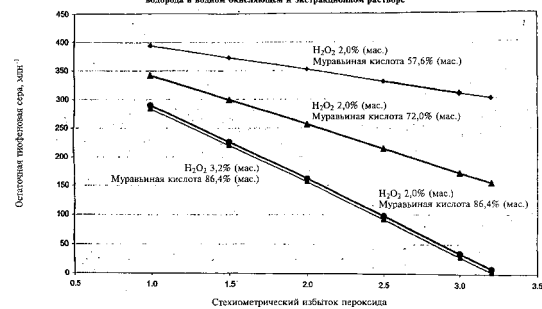
Фиг. 3

Зависимость остаточного содержания тиофеновой серы в углеводородной фазе от концентрации пероксида водорода в водном окислителе и экстракционном растворе



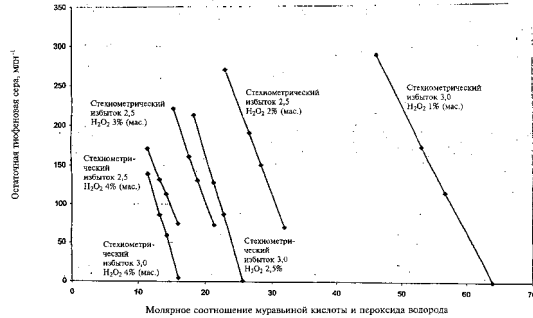
Фиг. 4

Зависимость остаточного содержания тиофеновой серы в углеводородной фазе от стехиометрического избытка пероксида водорода в водном окислителе и экстракционном растворе



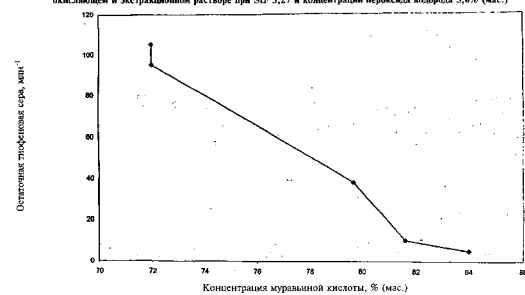
Фиг. 5

Динамик и чувствительность окисления тиофеновой серы к отношению кислота/пероксид для системы керосин/ДВТ



Фиг. 6

Зависимость понижения содержания тиофеновой серы в системе керосин/ДВТ от концентрации муравьиной кислоты в водном окислителе и экстракционном растворе при S/G 3,27 и концентрации пероксида водорода 3,0% (мас.)



Фиг. 7

