(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109890944 B
(45)授权公告日 2020.07.03

(21)申请号 201780067716.5

(22)申请日 2017.10.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109890944 A

(43)申请公布日 2019.06.14

(30)优先权数据
62/404,119 2016.10.04 US
15/446,299 2017.03.01 US
62/513,871 2017.06.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/055213 2017.10.04

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/067753 EN 2018.04.12

(73)专利权人 因莱坦恩创新公司
地址 加拿大卡尔加里

(72)发明人 J·H·戈登 M·泽纳提斯
M·马科夫斯基 J·基尔帕克

(74)专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713
代理人 康健 王思琪

(51)Int.Cl.
C10G 29/02(2006.01)
C10G 29/04(2006.01)
C10G 53/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 105229120 A,2016.01.06,
US 1300816 A,1919.04.15,
US 3791966 A,1974.02.12,
US 2009134040 A1,2009.05.28,
US 3849297 A,1974.11.19,
CN 103025850 A,2013.04.03,
US 3904511 A,1975.09.09,

审查员 王堃

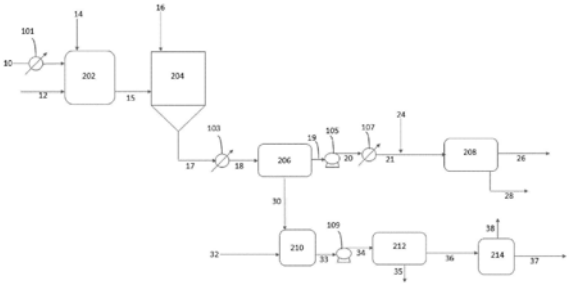
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

从液体烃中分离含碱金属盐的颗粒的方法

(57)摘要

本技术提供了一种方法,所述方法包括将元素硫和包含碱金属硫化物的颗粒的第一混合物在液体烃中加热至至少150℃的温度,以得到包含聚结颗粒的硫处理的混合物;和将所述聚结颗粒与所述硫处理的混合物分离,以得到脱硫液体烃和分离的固体。此方法可用作使被有机硫化合物和其它基于杂原子的污染物污染的液体烃脱硫的一套方法的一部分。本技术还提供将富碳固体(例如石油焦炭)转化为燃料的方法。



CN 109890944 B

1.一种方法,其包含:

将元素硫和在液体烃中的颗粒的第一混合物加热至至少150℃的温度,以提供包含聚结颗粒的硫处理的混合物,所述颗粒包含碱金属硫化物;

将所述聚结颗粒从所述硫处理的混合物分离,以提供脱硫液体烃和分离的固体。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述碱金属硫化物包含硫化钠。

3.根据权利要求1所述的方法,还包含在加热期间混合所述第一混合物。

4.根据权利要求1所述的方法,其中将所述第一混合物加热至150℃至450℃的温度。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在15psi至1500psi的压力下进行。

6.根据权利要求1所述的方法,其中将所述第一混合物加热15分钟至2小时的一段时间。

7.根据权利要求1所述的方法,还包含通过将元素硫与包含颗粒的所述液体烃组合来形成所述第一混合物。

8.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一混合物还包含处于其金属态的碱金属。

9.根据权利要求1所述的方法,其中相对于所述碱金属硫化物中碱金属的重量,所述第一混合物包含1-100重量%的处于其金属态的碱金属。

10.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一混合物还包含碱金属氧化物和/或除碱金属之外的金属。

11.根据权利要求1所述的方法,其中所述聚结颗粒包含碱金属硫化物和/或碱金属氢硫化物。

12.根据权利要求1所述的方法,其中所述聚结颗粒包含硫化钠和/或氢硫化钠。

13.根据权利要求1所述的方法,其中将所述聚结颗粒从所述硫处理的混合物分离包含过滤、沉降或离心所述硫处理的混合物。

14.根据权利要求1所述的方法,其中将所述聚结颗粒从所述硫处理的混合物分离包含将所述硫处理的混合物在15℃至150℃下离心。

15.根据权利要求1所述的方法,其中所述脱硫液体烃含有不超过0.5重量%的硫。

16.根据权利要求1所述的方法,其中所述脱硫液体烃包含残余碱金属。

17.根据权利要求16所述的方法,其中所述残余碱金属以400ppm至2000ppm存在。

18.根据权利要求16所述的方法,还包含向所述脱硫液体烃中添加成盐物质以形成第二混合物,其中所述成盐物质将所述残余碱金属转化为碱金属盐。

19.根据权利要求18所述的方法,其中所述成盐物质选自由以下组成的组:元素硫、硫化氢、甲酸、乙酸、丙酸和水。

20.根据权利要求18所述的方法,其中添加的成盐物质的量等于残余碱金属的摩尔量的1至4倍。

21.根据权利要求18所述的方法,其中成盐物质的所述添加在150℃至450℃的温度下进行。

22.根据权利要求18所述的方法,其中成盐物质的所述添加在50psi至2,500psi的压力下进行。

23.根据权利要求18所述的方法,还包含将所述碱金属盐从所述第二混合物分离,以提供脱硫和脱金属的液体烃。

24.根据权利要求23所述的方法，其中将所述碱金属盐从所述第二混合物分离包含过滤、沉降或离心所述第二混合物以去除所述碱金属盐并提供所述脱硫和脱金属的液体烃。

25.根据权利要求1所述的方法，还包含将所述分离的固体与有机液体混合，并将所述分离的固体与所述有机液体分离以提供洗涤的固体。

26.根据权利要求25所述的方法，其中所述有机液体选自甲苯、二甲苯、己烷和柴油。

27.根据权利要求25所述的方法，还包含干燥所述洗涤的固体。

28.根据权利要求1所述的方法，还包含使包含硫化合物的液体烃与处于其金属态的熔融碱金属和封端剂接触，以提供所述液体烃和包含碱金属硫化物的颗粒的混合物。

29.根据权利要求28所述的方法，其中所述碱金属为钠。

30.根据权利要求28所述的方法，其中所述封端剂为氢气或C1-C6无环烃、硫化氢、氨，或其任何两种或更多种的混合物。

31.根据权利要求28所述的方法，其中所述接触在250℃至400℃的温度下进行。

32.根据权利要求28所述的方法，其中所述接触在400至1500psi的压力下进行。

33.根据权利要求28所述的方法，其中所述液体烃和包含碱金属硫化物的颗粒的所述混合物在反应容器中产生，并且所述第一混合物和硫处理的混合物在单独的容器中产生。

34.根据权利要求28所述的方法，还包含电化学产生处于其金属态的所述碱金属。

从液体烃中分离含碱金属盐的颗粒的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年10月4日提交的美国临时申请第62/404119号，2017年6月1日提交的美国临时申请第62/513871号和2017年3月1日提交的美国申请第15/446299号的权益和优先权，其内容以全文引用的方式并入本文中。

发明领域

[0003] 本技术涉及从液体烃中去除含有碱金属盐(如碱金属硫化物)的颗粒的方法。其还涉及将富碳固体转化为燃料的方法。

背景技术

[0004] 液体烃，包括许多油原料，通常含有难以去除的有机硫化合物形式的硫以及金属和其它含杂原子的化合物，其阻碍烃的使用。硫可以造成空气污染，并且可以使石油处理中使用的催化剂或设计成去除来自机动车废气的烃和氮氧化物的催化剂中毒。世界范围的趋势为限制烃类燃料(例如汽油、柴油和燃料油，包括海运船用燃料)中的硫量。包含在烃流中的金属还可以使通常用于通过标准和改进的加氢脱硫方法去除硫的催化剂中毒，由此氢气在极端条件下反应以分解含硫有机硫分子。

[0005] 钠已被认为可有效地处理高硫烃，包括石油馏出物、原油、重油、沥青和页岩油。钠能够与油及其污染物反应，通过形成硫化钠化合物(硫化物、聚硫化物和氢硫化物)以及其它副产物来显著减少硫、氮、氧和金属含量。然而，从处理过的原料中去除这些副产物可能具有挑战性。副产物可能形成的悬浮液和/或乳液通常不能使用标准分离技术完全去除，并且难以在工业规模上有效地进行。实际上，由于部分地存在这个问题，使用钠金属或其它碱金属的大规模脱硫没有常规商业用途。

发明内容

[0006] 本技术提供了一种从液体烃中分离含有碱金属盐的颗粒的方法。这种混合物由以下产生：使用碱金属(在其金属状态下)从含有这种杂原子的化合物污染的液体烃(例如油原料)中去除氮、硫、氧和重金属。所述方法包括将元素硫和在液体烃中的包含碱金属硫化物的颗粒的第一混合物加热至至少150℃的温度，以得到包含聚结颗粒的硫处理的混合物。所述方法还包括将聚结颗粒与硫处理的混合物分离，以得到脱硫液体烃和分离的固体。本技术还提供了用于从脱硫液体烃中去除残余碱金属和用于碱金属的电化学再生的分离的固体的制备的方法。所产生的脱硫和脱金属的液体烃通常具有小于0.5重量％的硫和小于100ppm的碱金属，并且例如在没有进一步处理的情况下满足对船用燃料的污染物限制。此方法也适用于将富碳固体转化为燃料的方法。

[0007] 前述内容是本公开的发明内容，且因此必然含有细节的简化、概括和省略。因此，本领域技术人员将理解，所述发明内容仅是说明性的，且不旨在以任何方式进行限制。由权利要求限定的本文所描述的方法的其它方面、特征和优点将在本文阐述的实施方式中并且

结合附图变得显而易见。

附图说明

[0008] 为了容易理解获得本技术的上文叙述和其它特征和优势的方式，在上文简单描述的本技术将参考其在附图中说明的特定实施例进行更具体描述。应理解，这些附图仅描绘本技术的典型实施例且因此不应被认为是对其范围的限制，将通过使用附图来以附加特异性和细节来描述并解释本技术，在附图中：

[0009] 图1显示了用于从液体烃中分离含有碱金属硫化物的颗粒的方法的说明性实施例的处理流程图，以及用于从产物烃中去除残余碱金属和制备用于再生碱金属的分离的固体的任选的另外的方法，以及使用产生颗粒和液体烃混合物的碱金属从油中去除杂质的方法。

[0010] 图2显示了用于将焦炭转化为液体燃料同时减少或去除硫、金属和其它杂原子的本技术的说明性实施例的处理流程图。

具体实施方式

[0011] 如下文所定义，全篇使用以下术语。

[0012] 如本文中和随附权利要求书中所用，除非在此另有说明或与内容明显相矛盾，否则在描述元素的情形下(尤其在以下权利要求书的情形下)，如“一(a/an)”和“所述”以及类似指示物的单个物品应解释为涵盖单个和多个。除非在本文中另外指示，否则对本文中值范围的叙述仅旨在充当个别提及落入所述范围的每一单独值的速记方法，且每一单独值并入本说明书中，如同在本文中个别地叙述一般。除非本文中另外指明或明显与上下文相矛盾，否则本文所述的所有方法均可以以任何合适的顺序进行。除非另有说明，否则本文中提供的任何和所有实例或示例性语言(例如“如”)的使用仅旨在更好地说明实施例并且不对权利要求书的范围构成限制。本说明书中的语言均不应解释为表示任何未要求的元素是必不可少的。

[0013] 如本文所用，“约”将为本领域的普通技术人员理解并且在一定程度上将取决于其使用的情况而变化。如果使用本领域的普通技术人员不清楚的术语，那么考虑到其使用的情况，“约”将意味着达到特定术语的正或负10％。

[0014] 本技术提供了一种从液体烃中分离含有碱金属盐(包括碱金属硫化物)的颗粒的方法。分离方法可以用作脱硫和从液体烃中去除金属和其它杂原子污染物以及液体烃中的富碳固体的一系列方法的一部分，所述液体烃包括但不限于船用油，以及石油馏出物、原油、重油、沥青、页岩油和精炼厂中间流(例如，溶剂脱沥青焦油、蒸汽裂解焦油、大气或真空残余、FCC浆液、减粘裂化焦油、加氢处理器、加氢裂化器或加氢转化底部、焦炭和沥青)。

[0015] 被硫化合物和任选地一种或多种氮化合物、氧化合物和重金属污染的液体烃可通过使烃与熔融碱金属(处于其金属态)如钠、钾或锂(或其混合物或合金)接触而脱硫和去污以去除杂原子，并且以得到液体烃和包含碱金属硫化物的颗粒的混合物。当硫和其它杂原子被碱金属萃取时，封端剂通常用于封端形成的自由基。封端剂可以为氢气、C_{1-6}无环烷烃、C_{2-6}无环烯烃、硫化氢、氨，或其任何两种或更多种的混合物。接触步骤可以在约250℃至约400℃的温度下，例如在约250℃、约300℃、约350℃、约400℃下或在包括前述温度中的任何

两个之间的范围内进行。在一些实施例中，接触在约300℃至约400℃(例如，350℃)下进行。接触可以在约400至约1500psi的压力下，例如，在约400psi，约500psi，约600psi，约750psi，约1000psi，约1250psi，约1500psi下或在包括前述值的任何两个之间的范围内进行。

[0016] 处于其金属态下的碱金属在接触步骤中所用的量将随液体烃、使用的温度和其它条件的杂原子污染物的含量而变化。举例来说，每摩尔硫、氮或氧可能需要1至3摩尔当量的金属碱金属和1至1.5摩尔的封端剂(例如氢气)。此外，过量的金属碱金属可用于驱使反应朝向完成，例如，基于摩尔当量的10％、15％、20％、25％、30％、40％、50％或更多过量可被使用。在一些实施例中，使用的熔融碱金属为钠金属。可以使用任何合适的熔融碱金属源，包括但不限于电化学产生的钠，例如，根据US 8,088,270，其以全文引用的方式并入本文中。

[0017] 金属碱金属与液体烃中的杂原子污染物的反应相对较快，如果不是几秒钟的话，则是在几分钟内完成。混合液体烃和金属碱金属的组合进一步加速了反应，并且通常用于工业规模的此反应。因此，在一些实施例中，接触步骤进行1分钟至约5分钟、约6分钟、约7分钟、约9分钟、约10分钟、约15分钟或约20分钟，或进行包括前述值的任何两个之间的范围内的时间。

[0018] 前述脱硫反应产生包括液体烃和包含碱金属硫化物的颗粒的混合物。颗粒非常精细(例如，<10μm)并且在此阶段不能通过标准分离技术(例如，过滤或离心)完全去除，尤其是当液体烃具有高粘度时，例如底部和燃料油。另外，未反应的金属碱金属可以存在于这种混合物中。需要如下所述的进一步处理来分离颗粒，并提供脱硫液体烃。在一些情况下，其中的液体烃具有特别高的粘度，烃进料可选地热与碱金属反应之前进行预处理，例如，在300至450℃下进行30至60分钟。这种热处理可以减少液体烃的杂原子含量，减少所需的碱金属量，并简化随后的分离步骤。

[0019] 令人惊奇的是，已发现分离方法包含将元素硫和在液体烃中的包含碱金属硫化物(例如硫化钠)的颗粒的第一混合物加热至至少150℃的温度，以得到包含现在可分离的聚结颗粒的硫处理的混合物。因此，分离方法还包括将聚结颗粒与硫处理的混合物分离，以得到脱硫液体烃和分离的固体。

[0020] 分离方法可包括在加热期间混合第一混合物。根据条件(例如，是否混合使用，以及如何高温等)的第一混合物可被加热较长或较短的时间段。在一些实施例中，所述时间段为至少15分钟。在其它情况下，将第一混合物加热约15分钟至约2小时，例如约15分钟、约30分钟、约45分钟、约1小时、约1.25小时、约1.5小时、约1.75小时、约2小时，或在包括前述值的任何两个之间的范围内的一段时间。

[0021] 在分离方法的一些实施例中，将第一混合物加热至约150℃至约450℃，例如约150℃、约200℃、约250℃、约300℃、约350℃、约400℃、约450℃的温度，或在包括前述值的任何两个之间的范围内的温度。在一些实施例中，将第一混合物加热至约300℃至约400℃的温度。

[0022] 分离方法发生的压力并不重要，且可以在很宽的压力范围下内进行，包括大气压。在一些实施例中，压力可为约15psi至约1500psi，例如约15psi、约25psi、约50psi、约100psi、约200psi、约300psi、约400psi、约500psi、约750psi、约1000psi、约1250psi、约

1500psi，或在包括前述值的任何两个之间的范围内。更常见的是，压力可以为约100psi至约400psi。在容器中的加压气体在分离方法中出现包括氢气(主要)，但也可包括一个或多个CO、CO_2、H_2S和C_{1-6}烷烃和烯烃(例如，甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷等)。

[0023] 除碱金属硫化物外，第一混合物可包括处于其金属态的碱金属，在本文中也称为“残余碱金属”。当使用摩尔过量的金属碱金属来产生液体烃和碱金属硫化物颗粒的混合物时尤其如此。在分离方法的一些实施例中，相对于碱金属硫化物中碱金属的重量，第一混合物包含1至100重量％的处于其金属态的碱金属。第一混合物还可包括碱金属氧化物和/或除碱金属之外的金属。

[0024] 添加的元素硫的量的范围可以为每2当量存在的游离钠原子约0.5当量至约2或甚至约3当量的硫原子(即，处于金属态，不是离子的那些)。在一些实施例中，添加的元素硫的量为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.5、1.75、2、2.5、3.0当量，或在包括前述值的任何两个之间的范围内。在一些实施例中，添加0.8至1.2当量的元素硫。取决于添加了多少元素硫，聚结颗粒可包含碱金属硫化物和/或碱金属氢硫化物(例如，硫化钠(Na_2S)或氢硫化钠(NaHS))。令人惊讶地发现，当添加超过化学计算量的元素硫时(即，每2当量钠原子超过1当量的硫原子，氢硫化钠开始形成而不是预期的聚硫化钠)。因此，在一些实施例中，碱金属氢硫化物可占主导。

[0025] 在分离方法的一些实施例中，将聚结颗粒与硫处理的混合物分离包括过滤、沉降或离心硫处理的混合物以得到分离的固体。从硫处理的混合物中分离聚结颗粒可以方便地通过在例如约15℃至约150℃下离心硫处理的混合物来进行。在一些实施例中，离心在约120℃至约140℃下进行。

[0026] 在一些实施例中，分离方法还包括将分离的固体与有机液体混合(适合于将任何液体烃溶解在分离的固体上)并将分离的固体与有机液体分离以得到洗涤的固体。可以使用任何合适的有机液体，包括但不限于甲苯、二甲苯、己烷、柴油(例如焦化柴油)和/或缩合物(例如BTX缩合物)。含有残余脱硫液体烃的洗涤液体可以发送至回收方法(例如蒸馏)以回收有机液体以便再利用，或者可以与脱硫液体烃混合作为产物油。如果需要，可以使用标准方法干燥洗涤的固体，并如美国专利第8,088,270号中所述进行电解，以回收金属碱金属(例如钠)以再次使用。

[0027] 由分离方法产生的脱硫液体烃通常含有不超过0.5重量％的硫。在一些实施例中，脱硫液体烃含有不超过0.4重量％、0.3重量％、0.2重量％、0.1重量％或甚至0.05重量％的硫。在某些实施例中，尤其是那些旨在与较低硫含量的烃混合的实施例中，脱硫液体烃含有略高于0.5重量％的硫，例如0.6重量％。因此，在一些实施例中，脱硫液体烃含有约0.05重量％至约0.6重量％。一旦从液体烃中分离出碱金属硫化物和金属，就基本上去除了硫和金属，并适度去除了氮；此外，粘度和密度都减少(API比重增加)。

[0028] 根据脱硫液体烃的性质，可能存在相当多的碱金属含量剩余，例如，高达并且有时超过1重量％。在一些实施例中，这种残余碱金属以约400ppm至约10,000ppm，例如约400、约600、约800、约1,000、约1,200、约1,400、约1,600、约2,000、约2,500、约3,000、约4,000、约5,000、约7,500或甚至约10,000ppm或在包括前述值的任何两个之间的范围内的水平存在。一些碱金属含量可在重金属最初保持位置或与环烷酸盐离子缔合，或在金属态下精细分散，或与仍然与油的有机分子键合的硫、氧或氮离子缔合的位置处缔合离子。

[0029] 需要从油中去除残余碱金属，因为碱金属含量在大多数产物应用中不被允许，并且大多数下游精炼方法也对碱金属的存在敏感。此外，如果大量碱金属离开系统，则需要大量补充来维持所述方法。

[0030] 因此，在另一方面，本技术提供了一种脱金属方法，所述方法包括向脱硫液体烃中添加成盐物质以形成第二混合物，其中成盐物质将残余碱金属转化为碱金属盐。可以使用任何合适的成盐物质，只要所得的盐易于从液体烃中去除即可。在一些实施例中，成盐物质可选自由以下组成的群组：元素硫、硫化氢、甲酸、乙酸、丙酸和水。在一些实施例中，使用乙酸形成乙酸钠盐，其相对容易以其固体形式去除。通常，添加的成盐物质的量等于残余碱金属的摩尔量的约1至约4倍，例如，1、1.25、1.5、2、2.5、3、3.5摩尔当量或在包括前述值的任何两个之间的范围内。举例来说，在一些实施例中，所述量等于约1至约2摩尔当量。

[0031] 在一些实施例中，成盐物质的添加可以在至少150℃的温度下，例如，在约150℃、约200℃、约250℃、约300℃、约350℃、约400℃、约450℃，或在包括前述值的任何两个之间的范围内的温度下进行。在一些实施例中，成盐物质的添加可以在约150℃至约450℃的温度下进行。

[0032] 在某些实施例中，成盐物质的添加在至少约15psi的压力下进行。在一些实施例中，成盐物质的添加在约15psi、约25psi、约50psi、约100psi、约150psi、约200psi、约250psi、约300psi、约400psi、约500psi、约1,000psi、约1,500psi、约2,000psi、约2,500psi的压力下，或在包括前述值的任何两个之间的范围内压力下进行。举例来说，在一些实施例中，添加在约50psi至约2,500psi下进行。

[0033] 脱金属方法可包括将碱金属盐与第二混合物分离，以得到脱硫和脱金属的液体烃。举例来说，从第二混合物中分离碱金属盐可包括过滤、沉降或离心第二混合物以去除碱金属盐并得到脱硫和脱金属的液体烃。

[0034] 通过参考附图可以理解本技术的当前实施例，其中相同的部分始终由相同的数字表示。容易理解的是，如本文中一般描述和图示的本技术的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。因此，以下对本技术的方法和系统的实施例的更详细描述，如图1所示，其并不旨在限制所要求的技术的范围，而仅仅表示本技术的当前实施例。特别地，尽管本技术可用于将任何碱金属硫化物的混合物与液体烃分离，图1显示了一个实施例，其中混合物是通过碱金属与被有机硫化合物污染的液体烃反应产生的。还描述了从脱硫烃中去除残余碱金属和制备用于进一步处理的分离的碱金属硫化物的任选方法。

[0035] 如图1所示，油原料10可以通过任选的热交换器101进料，以在进入反应器202之前预热至约150℃至约350℃。处于其熔融状态的碱金属12与自由基封端剂14也一起进料到反应器中，所述自由基封端剂14可以是氢气和/或烃，例如甲烷、乙烷、天然气等。碱金属通常是钠金属，但也可以是锂金属、钾金属，或含有这些金属中的任何两种或更多种的合金或混合物。反应器可以在高于碱金属熔融温度的温度范围内分批或连续操作，通常在150至400℃之间，但更优选在300至360℃之间，以提供更快的反应动力学并减少或避免热裂化。所述反应通常在500至2000psi的压力下进行。在这些条件下，碱金属通常在几分钟(例如1至20分钟)内与硫和其它杂原子污染物反应以形成碱金属盐的精细颗粒，包括碱金属硫化物。参见，例如，美国专利8,088,270。

[0036] 所得的液体烃和碱金属盐/硫化物颗粒的混合物通过管线15离开反应器并进料到

熟化容器204中。在那里其与元素硫组合，元素硫可以通过管线16方便地(但不是必须)呈液体形式(例如，在130℃至160℃)并加热到至少约150℃的温度，通常混合15至120分钟的一段时间。更典型地，将混合物加热至约300℃至约450℃，或在一些实施例中，加热至约300℃至约400℃。尽管反应器202和容器204中的方法优选连续进行，但如果方法分批进行，其可以在同一容器中进行。硫处理的混合物包括聚结颗粒并通过管线17离开容器204，流入任选的热交换器103，在那里去除热量并任选地通过热交换器101将其转移回液体烃进料。将冷却的硫处理的混合物(在，例如，约60至180℃，或甚至约100至140℃下)通过管线18进料到固/液分离设备206，其通常包括但离心机也可以包括过滤器。分离的固体30离开分离设备进行进一步处理。所得的脱硫液体烃不含或基本上不含固体，但可含有约400至约4,000ppm或更多的处于其金属形式的残余碱金属。

[0037] 使用泵105将脱硫液体烃通过管线19从分离设备206泵出，并通过管线20送入任选的热交换器107，其如果存在的话，加热脱硫液体烃至约250℃至约350℃。从那里，脱硫液体烃流过管线21，并与如上所述的来自管线24的成盐物质如乙酸组合。乙酸或其它成盐物质与残余碱金属的组合形成包含碱金属盐的另外的固体。通过第二分离设备208(例如，离心机)去除这些固体以得到脱硫和脱金属的液体烃产物26和碱金属盐固体28。

[0038] 来自设备206的分离的固体30通过斜槽或其它合适的装置输送到洗涤槽210，在那里其与有机液体32(如上所定义)混合，例如甲苯、二甲苯、己烷、柴油、缩合物或其任何两种或更多种的组合或适合于洗涤的一些其它有机液体。现在洗涤的固体使用泵109通过管线33和通过管线34泵出洗涤槽至另一个固液分离设备212，在那里回收大部分有机液体35。如果回收的有机液体是例如柴油，则其与其它脱硫液体烃一起储存，以便随后作为产物出售。如果回收的有机液体不是燃料产物，则将其重新用作洗涤液。将洗涤的固体输送到干燥器中，在干燥器214中去除任何残余有机洗涤液体。在干燥步骤中，将洗涤的固体在非氧化气氛中加热至例如150至350℃的温度以回收洗涤液体38，所述洗涤液体38可作为洗涤槽210中的洗涤液体返回到所述方法中。干燥器可以是任何商业上可获得的工艺，包括桨式干燥器、喷雾干燥器或间接燃烧窑。干燥洗涤的固体可通过例如电化学处理进行再循环以回收处于其金属态的碱金属，如例如美国专利第8,088,270号或第8,747,660号中所述。

[0039] 另一方面，本技术还提供了将富碳固体转化为燃料的方法。富碳固体(在室温下)是含有至少75重量％碳的固体。实例包括石油焦炭、沥青烯和煤。在通过本方法处理之前，这种富碳固体通常具有至少0.5重量％的硫。因此，在一个方面，本技术提供了一种方法，所述方法包括用熔融碱金属和如上所述的封端剂(氢气、C_{1-6}无环烯烃、C_{2-6}无环烯烃、硫化氢、氨，或其任何两种或更多种的混合物)处理液体烃中具有至少0.5重量％硫的富碳固体的浆液或悬浮液。此方法在高温和高压下进行。所述方法将至少一部分富碳固体转化为液体燃料(例如，残余燃料或精炼厂原料)和包含碱金属硫化物的颗粒。与起始固体相比，液体燃料具有减少的硫、金属和杂原子含量，例如，不超过0.2或甚至0.1重量％的硫。本技术的液体燃料包括以液态使用的任何烃或烃混合物，并且可以作为燃料燃烧。因此，液体燃料不仅包括汽油、煤油和柴油，还包括燃料油、残余燃料等。

[0040] 在一些实施例中，本方法包括在高温和高压下用熔融碱金属和一种或多种封端剂处理液体烃中的石油焦炭的浆液或悬浮液，以将至少一部分石油焦炭转化成液体燃料并使无机固体与液体烃混合。

[0041] 富碳固体，例如石油焦炭，不溶于液体烃，且因此以浆液或悬浮液形式存在。以固体和液体烃的总质量计，浆液或悬浮液可含有例如1重量％至20重量％。应理解，浆液或悬浮液可包括在此范围内的任何合适百分比的富碳固体，所述范围例如1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20重量％，或在包括前述值的任何两个之间的范围内，例如1至15重量％、3至15重量％或4或5重量％至10或11重量％。

[0042] 选择浆液或悬浮液中使用的液体烃，以得到良好的浆液或悬浮液，并溶解所产生的液体燃料。因此，重烃具有足够的密度以流化石油焦炭或其它富碳固体可以被使用，包括，例如，在室温下具有800至1100kg/m^3密度的烃。合适的密度包括800、900、1000和1100kg/m^3或在包括前述值的任何两个之间的范围内。合适的液体烃包括原始原油、沥青、精炼厂中间体，如流化催化裂化器浆液、加氢裂化器底部或真空残余、页岩油，或残余燃料油，并且可以与本方法产生的液体燃料相同或不同。在一些实施例中，液体烃本身可以是需要脱硫的组合物的一部分，因为其包括硫和任选的其它杂原子，例如氮、氧和金属(例如钒)。

[0043] 在悬浮于液体烃之前，将石油焦炭或其它富碳固体粉碎并研磨成粉末或粉尘以减小粒度并促进与熔融碱金属的反应。举例来说，可以研磨固体，使得大部分颗粒的直径不大于1mm。在一些实施例中，大多数颗粒的尺寸范围为1um至1mm。

[0044] 在本方法中，熔融碱金属(即，处于其金属态)被认为与焦炭(或其它富碳固体)反应并形成可用作燃料的液体烃。在一些实施例中，碱金属可以是锂、钠、钾或其合金。尽管不希望受理论的束缚，据信，本方法中，碱金属，例如钠，根据以下反应与焦炭和氢气反应：

[0045] R-S-R'+2Na→R·+R'·+Na_2S (方程1)

[0046] R·+R'·+H_2→R-H+R'-H (方程2)

[0047] 在这些化学方程中，R和R'表示在焦炭中发现的富碳有机成分，每个有机成分与硫原子共价键合。据信钠氧化，向富碳有机成分R和R'放出电子以形成反应性自由基。这些自由基可以与封端剂如氢气(即H_2)反应以形成富碳烃分子R-H和R'-H。新分子R-H和R'-H较短，并且具有比原始分子R-S-R'更低的比重，并且现在适合溶解到烃液体中，因此增加了所得液相的质量和体积。固相包含无机成分，所述无机成分包括硫化钠和任何不进入溶液的焦炭，但也包括其它无机成分，如金属、碱金属氧化物和氢氧化物，以及氮化物。可通过许多方法之一将固体与液体分离，所述方法包括离心、过滤或重量沉降。

[0048] 将富碳固体如石油焦炭转化为燃料的反应条件在用于单独的液体烃脱硫的相同范围内，并如上所述。举例来说，自由基封端剂可以是氢气、甲烷或如上所述的用于液体烃脱硫的其它试剂。同样地，转化反应在与上述脱硫反应相同的高压和高温范围内进行。

[0049] 使用本发明方法，大部分富碳固体转化为液体燃料和包含碱金属硫化物的颗粒。举例来说，转化为液体燃料的石油焦炭部分和包含碱金属硫化物的颗粒可以为至少20重量％。在一些实施例中，转化的部分为至少20、30、40或50重量％或在包括前述值的任何两个之间的范围内，例如20至50重量％。

[0050] 在与碱金属和封端剂反应之后，碱金属处理的浆液不仅可以含有未反应的富碳固体颗粒，还可以含有包括碱金属盐的颗粒。可以使用与本文所述相同的元素硫方法将这些颗粒与液体烃/燃料混合物分离。此外，还可以使用本文所述的用于处理硫处理的液体烃和分离的固体的任何后续方法。替代地，为了帮助分离含碱金属硫化物的固体形成燃料浆液，

可以使用水或硫化氢代替硫，同时在本文所述的相同温度和压力下混合。在有利的情况下，可以使用美国专利第9,688,920号(以引用的方式并入本文中)的分离方法。

[0051] 本技术的方法还可包括从液体烃和液体燃料的混合物中分离包含碱金属硫化物的颗粒和任何剩余的富碳固体(例如石油焦炭)。上述用于液体烃和颗粒的第一混合物的相同技术也可用于此方面。

[0052] 本领域技术人员将理解，另外的加热器和冷却器可位于各种容器和反应器之间，以将油或浆液加热或冷却至适当的方法操作温度或更容易地回收在所述方法中产生的热量。

[0053] 图2示出了本方法的说明性实施例。将精细研磨的(例如，1μm与1mm之间的大部分颗粒)石油焦炭40添加至液体烃流，例如油原料10。将得到的浆液或悬浮液进料到反应器202中，在那里在高温和高压下将其与碱金属12(例如金属钠)和自由基封端剂14，例如氢气、甲烷和/或其它烃、硫化氢、氨(或任何两种或两种以上的混合物)组合。在反应条件下，碱金属处于熔融状态。通过混合器306将反应物在反应器中混合一段时间(例如，5至60分钟)，以使焦炭转化为液体燃料并从液体烃原料10和焦炭40中去除出现的杂原子(例如硫和氮)和其它重金属。将产物，脱硫原料、液体燃料和无机固体如碱金属硫化物、氮化物、重金属和未反应的焦炭的混合物送至熟化容器204，其中混合物用元素硫16处理，如上图1所述。将(任选地冷却的)硫处理的混合物进料至固/液分离设备206，其典型地包括一个离心机，但也可以包括一个过滤器。分离的固体30离开分离设备进行进一步处理，并且含有由石油焦炭产生的液体燃料的改进的油原料39可以如上图1所述进一步处理。固体30可包括例如碱金属硫化物、碱金属氮化物、重金属和未反应的残余焦炭。固体110还可以如图1所述进一步处理以再生碱金属。

[0054] 实例

[0055] 实例1-用硫进行脱硫，然后进行硫处理和固体分离

[0056] 使用基本上如图1所示的连续系统在下列条件下在中试装置中用钠金属处理真空残余油原料以得到处理过的油和包含硫化钠的精细颗粒的混合物。

[0057]
油进料速率： 66 kg/h

钠进料速率： 2.1 kg/h

氢气进料速率： 250 g/h

反应温度： 352℃

反应压力： 1425 psi

[0058] 在下列分批条件下将等份的油和精细颗粒的混合物与元素硫混合(表1)。测量油中剩余硫的量。

[0059] 表1

[0060]

试验	添加油(g)	添加硫(g)	温度(℃)	压力(psi)	保持时间(分钟)	重量%硫
1A	200.3	0.678	350	300-350	60	0.17
1B	199.9	2.861	350	300-350	60	0.18
1C	200	5.06	350	300-350	60	0.21

1D	200.1	8.371	350	300-350	60	0.54

[0061] 实例2-用钠连续脱硫，然后进行连续硫处理和固体分离

[0062] 使用基本上如图1所示的连续系统在以下四个试验条件下在中试装置中用钠金属处理真空残余油原料以得到处理过的油和包含硫化钠的精细颗粒的混合物。

[0063] 表2

[0064]

试验	油进料速率（kg/h）	钠进料速率（g/min）	氢气进料速率（g/h）	反应温度（℃）	反应 P（psi）
2A	65.8	35	250	378	750
2B	65.8	36	250	378	750
2C	65.7	35	250	350	750
2D	65.9	35	279	358	750

[0065] 试验2A-2D提供了四种钠反应的油原料和含有硫化钠的颗粒的混合物，其根据图1使用本分离方法在中试装置中以连续方式处理并且试验3A至3D的条件示于下表3中。在脱硫液体烃中测量硫的量。

[0066] 表3

[0067]

条件	硫进料速率(g/min)	温度(℃)	压力(psi)	保持时间(分钟)	重量%硫
3A	12.2	343	280	70	0.37
3B	35	350	300	70	0.4
3C	45	346	300	70	0.45
3D	10	350	300	70	0.48

[0068] 实例3-从脱硫液体烃中去除残余钠。

[0069] 在根据实例2的程序脱硫和分离固体后，根据图1的方法用乙酸和乙酸钠的混合物处理脱硫液体烃并且在示于下表4的条件下进行。

[0070] 表4

[0071]

试验*	初始[Na](ppm)	乙酸/钠比率	温度(℃)	时间(分钟)	最终[Na](ppm)
4A(分批)	1500	1.0	350	30	72
4B	530	2.3	323	55	82
4C	530	6.4	313	5	72
4D	530	6.4	245	5	64
4E	530	6.4	267	55	11

[0072] *除指示外的连续条件

[0073] 实例4-石油焦炭的脱硫

[0074] 十克石油焦炭与90克的残余燃料油混合，加热到80℃，然后在相同温度下离心。石油焦炭固体与残余燃料油分离。石油焦炭和残余燃料具有示于下表5中的组成。

[0075] 表5

[0076]

物质	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
石油焦炭	82.05	3.56	1.84	5.97	502	176
残余燃料油	85.9	10.87	0.50	1.50	89	37

[0077] 实例5：

[0078] 制备5重量%的石油焦炭与来自实例4的余量残余燃料油的混合物。将700克置于具有气体感应叶轮和冷却回路的1.8L Parr反应器中。用氢气吹扫反应器。吹扫后，将样品

加热至358℃的操作温度和1514psig的压力。使用电磁泵将22.71克熔融的钠泵入反应器中。通过在测量流量的同时将氢气泵入系统来维持氢气压力。在运行结束时，使反应器内容物冷却。气体缓慢释放。使用流量计测量气体的流动速率，并使用安捷伦技术(Agilent Technologies)气相色谱型号7890A进行分析。离心反应器内容物以从液体中分离固体，并且然后用甲苯冲洗固体以去除粘附的液体。使用旋转蒸发器蒸发甲苯冲洗液，并将剩余的液体添加到离心的液体中。用戊烷再次冲洗固体。使用旋转蒸发器蒸发戊烷冲洗液，并将剩余的液体与来自离心机的液体组合。以与原始样品相同的方式表征固体和液体，并计算质量平衡以确定液体产率。最终液体具有示于下表6中的组成。

[0079] 表6

[0080]

物质	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
进料混合物	85.71	10.50	0.57	1.72	109.5	44.1
液体产物	86.14	11.10	0.50	0.26	1.0	7.0

[0081] 氢气消耗量为14.7标准升。液体产率为94.8重量%。基本上去除硫以及少量氮。在装入的35克焦炭中，含有近6%的硫，约11.3克进入产物液体，其中产物仅含0.26%的硫。因此，在装入的33克焦炭中排除焦炭的硫部分。因此，约34重量%的固体焦炭进入液相燃料产物。初始残余燃料的比重为994kg/m^3，而附加焦炭的脱硫产物为980kg/m^3。被认为是残余的材料部分示于表7中。

[0082] 表7

[0083]

物质	沸点高于 524C 的分数
石油焦炭	100%
残余燃料	63.1%
处理过的混合物产物	53.8%

[0084] 实例6：

[0085] 重复实例5，不同之处在于不是5重量%石油焦炭，10重量%的焦炭被制备，然后以相同的方式操作，不同之处在于只是添加21.07克钠并且操作压力在1499psig下略低。最终液体具有示于表7中的组成。

[0086] 表7

[0087]

物质	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
进料混合物	85.52	10.14	0.63	1.95	109.5	44.1
液体产物	87.06	10.92	0.52	0.17	2.3	5.4

[0088] 氢气消耗量为17.1标准升。液体产率为85.45重量%。基本上去除硫以及少量氮。在装入的70克焦炭中，含有近6%的硫，约19.4克进入产物液体，其中产物仅含0.17%的硫。因此，在装入的65.9克焦炭中排除焦炭的硫部分。因此，约29%的固体焦炭进入液相燃料产物。初始残余燃料的比重为994kg/m^3，而附加焦炭的脱硫产物为984kg/m^3。

[0089] 根据脱硫产物的比重，最终燃料仍然是一种残余燃料，但现在其符合硫规格，其中需求量非常大，并且将命令类似馏出物的价格，而起始材料，特别是焦炭将会价格大大低于产物价格。

[0090] 可以根据Gordon等人在美国专利第8,088,270号中的程序处理固体以再生钠，使其可以再循环至所述方法中。

[0091] 当然，可以使用能够溶解富含碳的有机分子的其它烃类液体而不是选择的那些。

举例来说，如果溶解液体已经具有低硫含量，则可以向反应中添加较少的钠并且需要较少的氢气供给。可以注意到，当添加5％焦炭时，34％的脱硫焦炭进入液相，而当添加10％焦炭时，只有29％的脱硫焦炭进入液相。但是如果焦炭具有极低的价值并且产物的价格与馏出物类似，那么仍然需要接受进入液相的较低部分。相反，添加较低相对量的焦炭，预期进入液相的部分更大。而且，其它液体可能有助于增加处理过的焦炭的溶解度。举例来说，沥青质可溶于甲苯。添加特定的烃可能有助于提高熔融钠处理的石油焦炭的溶解度，并且是本发明范围的一部分。

[0092] 等效物

[0093] 虽然已经说明和描述了某些实施例，但是本领域技术人员在阅读前述说明书后可以影响本技术的方法和如本文所述的其产物的改变、等效替换和其它类型的改变。上述每个方面和实施例也可以包括或合并有关于任何或所有其它方面和实施例所公开的这类变化或方面。

[0094] 本技术也不限于本文中所描述的特定方面，所述特定方面旨在作为本技术的个别方面的单一说明。在不脱离本技术的精神和范围的情况下，可以对本技术进行许多修改和变化，这对本领域技术人员来说是显而易见的。除了本文列举的那些之外，根据前述描述，本技术范围内的功能等效方法对于本领域技术人员而言是显而易见的。这些修改和变化旨在落入所附权利要求的范围内。应理解，本技术不限于特定方法、原料、组合物、或条件，其当然可以变化。还应理解，本文所使用的术语仅出于描述特定方面的目的，且并不旨在为限制性的。因此，旨在本说明书被仅视为示例性的，其中本技术的广度、范围和精神仅由所附权利要求书、其中定义和其任何等效物指示。

[0095] 可以在并未在本文中具体公开的任何元素或多种元素、限制或多种限制不存在的情况下合适地实践在本文中以说明方式描述的实施例。因此，举例来说，应广泛地而非限制性地阅读术语“包含(comprising)”、“包括(including)”、“含有(containing)”等。另外，本文所用术语和表达已被用作描述而非限制性的术语，并且不旨在使用这种术语和表达来排除所示和所述特征的任何等效物或其部分，但应认识到，在所要求的技术的范围内可以进行各种修改。另外，短语“基本上……组成”将理解为包括那些特定叙述的元素和那些并未显著影响所要求的技术的基本和新颖特征的另外的元素。短语“由……组成”排除任何未指定的元素。

[0096] 另外，在根据马库什(Markush)群组描述本公开的特性或方面的情况下，本领域的技术人员将认识到本公开也由此根据马库什群组的任何个别成员或成员子群组进行描述。落入通用公开内容中的每个较窄物种和亚属群也构成本发明的一部分。这包括本发明通过附带条件或负面限制从所述属中去除任何主题的一般描述，无论本文是否具体叙述了所述删除的材料。

[0097] 如本领域的技术人员将理解，出于任何和所有目的，特别是就提供书面说明来说，本文所公开的所有范围还涵盖其任何和所有可能的子范围和子范围的组合。任何列出的范围都可以很容易地被识别为充分描述并使相同的范围被分解为至少相等的一半、三分之一、四分之一、五分之一、十分之一等。作为非限制性实例，本文所讨论的每个范围可以容易地分解为下三分之一、中三分之一和上三分之一等。如本领域技术人员还将理解的，如“至多”、“至少”、“大于”、“小于”等所有语言包括所叙述的数字并且是指可以随后分解成如上

所讨论的子范围的范围。最后，如本领域技术人员将理解的，范围包括每一个别成员。

[0098] 本说明书中参考的所有公开案、专利申请案、颁布的专利案和其它文献(例如杂志、论文和/或教科书)以引用的方式并入本文中，如同每一个别公开案、专利申请案、颁布的专利案或其它文献特定并且个别地指示为以全文引用的方式并入本文中一般。通过引用并入的文本中包含的定义与本公开中的定义相矛盾时，排除通过引用并入的文本中包含的定义。

[0099] 在以下权利要求书中阐述其它实施例，以及这类权利要求书被授权的等效物的充分的范围。

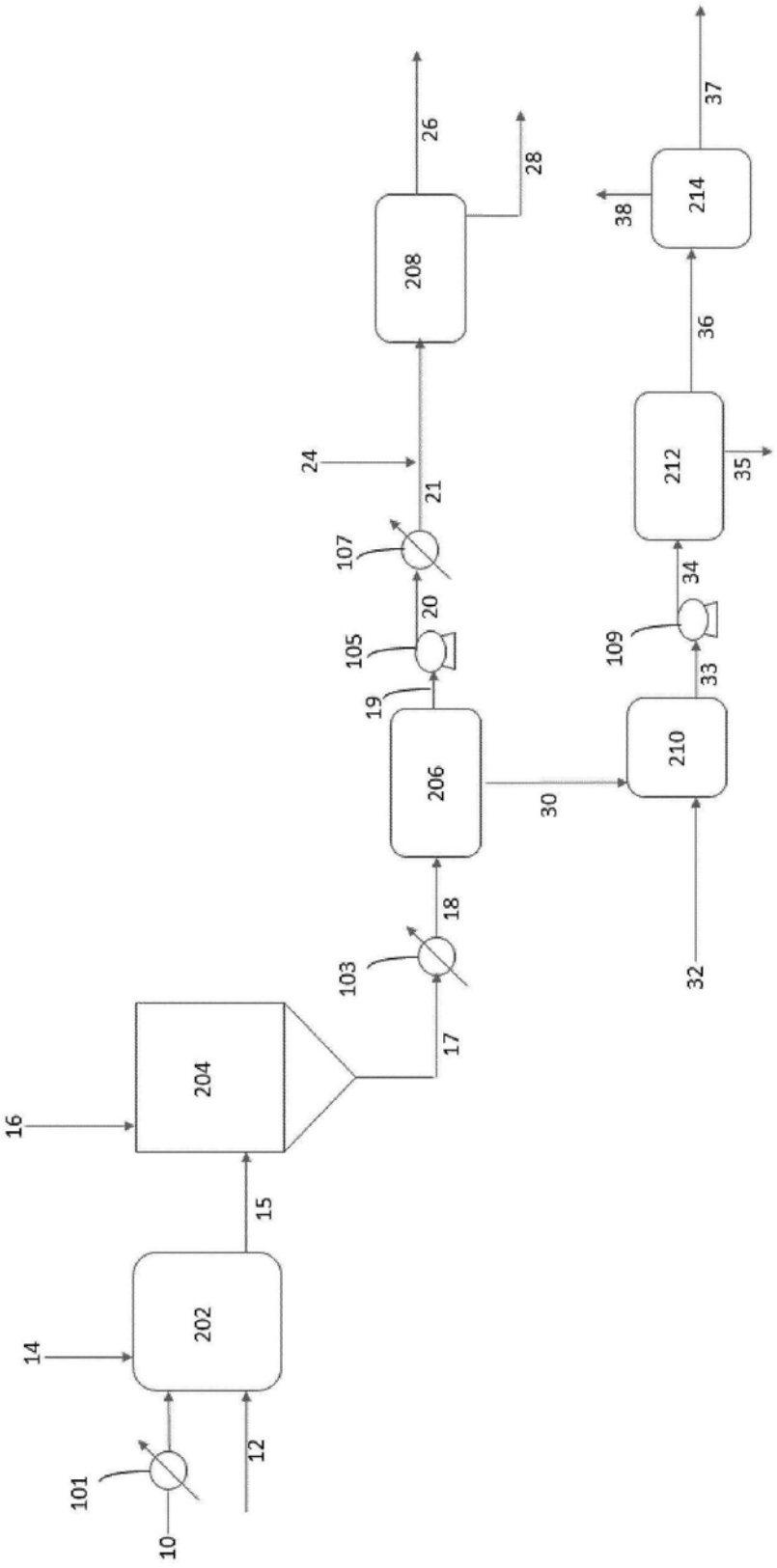

10
101
12
14
202
15
16
204
17
18
103
206
19
105
20
21
107
24
208
26
28
30
210
32
33
109
34
212
35
36
214
37
38

图1

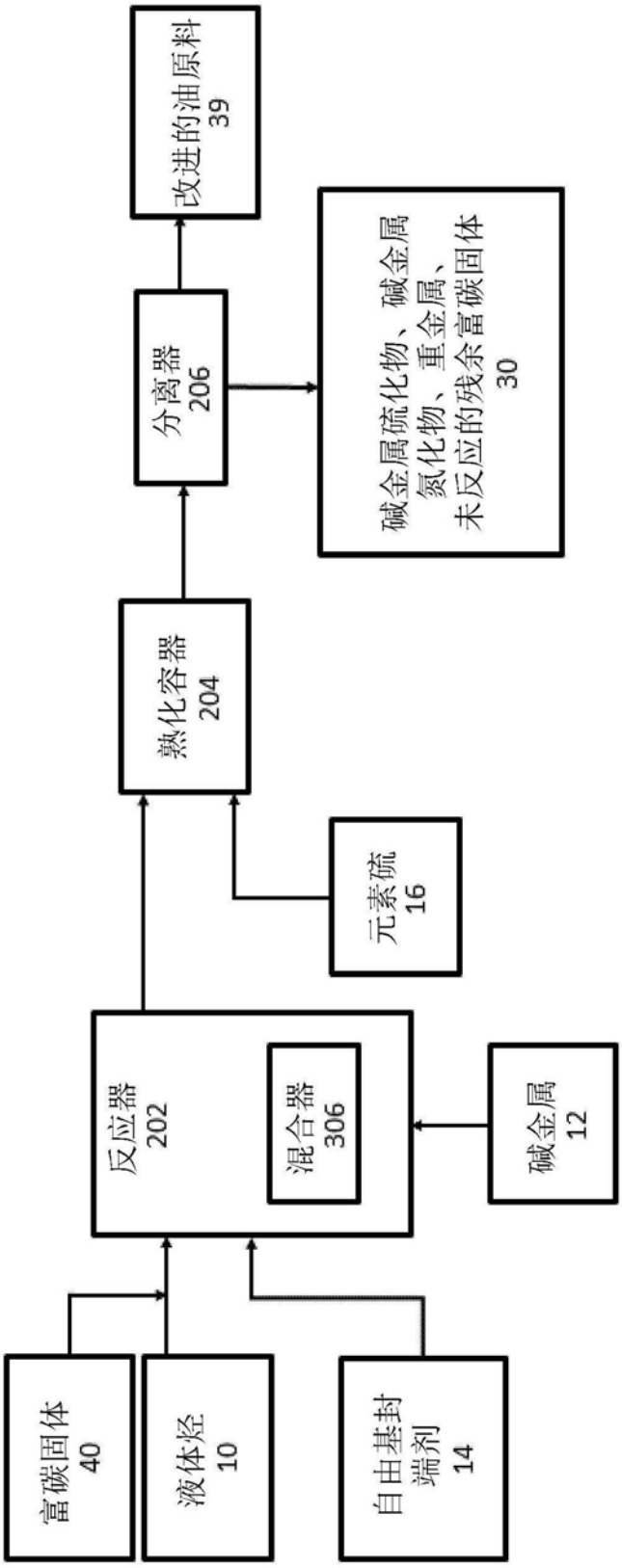

改进的油原料
39
分离器
206
碱金属硫化物、碱金属
氮化物、重金属、
未反应的残余富碳固体
30
熟化容器
204
元素硫
16
反应器
202
混合器
306
碱金属
12
富碳固体
40
液体烃
10
自由基封
端剂
14

图2