



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92101763.4

[51]Int.Cl⁶

C10G 32/00

[45]授权公告日 1996 年 8 月 7 日

[24]颁证日 96.4.27

[21]申请号 92101763.4

[22]申请日 92.3.14

[30]优先权

[32]91.3.15 [33]US[31]669,914

[73]专利权人 能量生物系统公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 D·J·蒙蒂塞罗

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

C10G 67/02

代理人 孙 爱

权利要求书 0.5 页 说明书 6.5 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 矿物燃料的深度脱硫的方法

[57]摘要

一种矿物燃料深度脱硫的方法，它包括 (a) 对石油进行加氢脱硫 (HDS) 或用类似的方法对不稳定有机分子硫化合物脱硫和 (b) 使用一种能选择性地从 HDS 难处理的有机硫化合物中释放硫的生物催化剂对矿物燃料进行生物催化脱硫 (BDS)。特别优选的生物催化剂是玫瑰色红球菌 (Rhodococcus rhodocrous bacteria), ATCCNo.53968 培养物。

权利要求书

1.一种矿物燃料深度脱硫的方法,包括下列步骤:

a) 将矿物燃料进行加氢脱硫 (HDS), 借此除去矿物燃料中易用 HDS 除去的硫;

b) 将矿物燃料与有效量的包括一种或多种微生物或其酶的一种生物催化剂在氧条件和所述生物催化剂氧化性地裂解有机碳—硫键的条件下进行接触;

c) 分离脱硫步骤 (b) 的产物, 该产物包括
i) 脱除了 HDS 难处理的有机硫的矿物燃料, 和
ii) 所述的生物催化剂和脱硫步骤 (b) 的含硫反应产物。

2.权利要求 1 的方法, 其中矿物燃料是液体矿物燃料。

3.权利要求 1 的方法, 其中深度脱硫后的矿物燃料含约 0.05% (重量) 的硫

4.权利要求 2 的方法, 其中所述生物催化剂选择性裂解 HDS 难处理的有机硫分子中的有机碳—硫键。

5.权利要求 1 的方法, 其中生物催化剂包括一种能转化 HDS 难处理的硫成水溶性无机硫的微生物。

6.权利要求 5 的方法, 其中生物催化剂是玫瑰色红球菌 (*Rhodococcus* sp.), ATCC No.53968 的培养物。

7.权利要求 1 的方法, 其中生物催化剂是能转化 HDS 难处理的有机硫成水溶性无机硫的酶。

8.权利要求 7 的方法, 其中一种或多种酶是由 *Rhodococcus* sp., ATCC No.53968 获得的。

9.权利要求 1 的方法, 其中步骤 (a) 转化无机硫成水溶性硫酸盐。

10.权利要求 9 的方法, 其中步骤 (a) 包括一种微生物脱硫 (MDS)。

11.权利要求 9 的方法, 其中步骤 (a) 包括一种物理化学脱硫。

12.权利要求 1 的方法, 其中步骤 (a) 是在步骤 (b) 之前进行的。

13.权利要求 1 的方法, 其中步骤 (b) 是在步骤 (a) 之前进行的。

硫是矿物燃料中普通存在的不需要元素。硫的存在会对管道, 泵和精炼设备造成腐蚀, 并对燃烧发动机造成过早损害。硫还会污染或毒化许多用于精炼和燃烧矿物燃料中的催化剂。更具地讲, 硫燃烧产物如二氧化硫在大气中会散发会导致称之为酸雨的酸沉积形成。酸雨会对水生和森林生态系统及位于燃烧设备下游风雨的农业区产生持续的毒害作用。这些可见 Monticello, D. J. 和 W.R.Finnerty, (1985) Ann. Rev. Microbiol. 39: 371-389, 像 1964 年空气净化法 (the Clean Air Act) 之类的法规, 要求在所有矿物燃料燃烧前或燃烧后除去硫。由于清洁燃烧的低硫矿物燃料蕴藏日益贫化而对低等级高硫矿物燃料需求的上涨和为满足立法当局要求显著降低硫的排放, 使符合这样的法规成为日益迫切的问题。上述这些可见 Monticello D. Z. 和 J. J. Kilbane, Practica (Consuiera tions in Brodesucfurizat ion of Petroleum", IGT' S 3d Intl. Symp. Ou Gas, Oil, Coal, 和 Env. Biotech, (Dec, 3- 5, 1990) New, orleans, LA.

有几种已知物理化学方法用于在燃烧前脱去矿物燃料中的硫。一种广泛采用的技术是加氢脱硫, 或称 HDS。在 HDS 中, 在催化剂存在下, 于较高的温度和压力下, 将矿物燃料与氢气接触。通过将硫化物还原转化为 H_2S 脱去有机硫, 通过汽提除去腐蚀气体产物。与其它脱硫技术相比, HDS 在除去矿物燃料中所有形式硫上不是十分有效的。Gary, TH. 和 G. E. Handwerk, 在 (1975) Petroleum Refining: Tcchnology 和 Economics, Marcel Dekker, Inc., New Yoik, P114-120 中公开的内容在此被插入作为参考。

例如, HDS 对于煤的脱硫不是十分有效的, 其中无机硫, 尤其是黄铁矿硫, 占矿物燃料的总硫含量的 50% 或更多, 其余的是各种形式的有机硫。用 HDS 不能有效地将黄铁矿从矿物燃料中除去。因此煤的总硫含量中仅有一部分可通过物化方法如 HDS 除去。煤的总硫含量一般接近于约 10wt% 或其可低至约 0.2wt%, 这取决于煤源的地理位置。

HDS 相对更适用于液体石油的脱硫, 如原油

或其馏分, 这些矿物燃料中的几乎 100% 硫含量是有机硫。原油中有机硫含量一般接近于约 5wt%—约 0.1wt%, 由波斯湾地区和委内瑞拉得到的原油中硫含量可能特别高, 见 Monticello, D. J. 和 J.J. Kilbane, *Practical Considerations in Biodesulfurization of Petroleum*, IGT' S 3d Intl. Symp. on Gas, Oil, Coal, and En. Biotech., (Dec. 3—5, 1990) New Orleans, LA, 和 Monticello D. J. 和 W. R. Finnerty, (1985) *Ann. Rev. Microbiol.* 39: 371—389.

在煤和液体石油矿物燃料中的有机硫都是以各种化合物存在的, 其中一些是不稳定的并很容易通过 HDS 脱去硫, 另一些是难处理的并不能被 HDS 处理, 见 Shih S.S. et al (1990) *AICHE Abstract No. 264B* (未出版! 完整的文章可向美国化学工程研究所索取)。Shih et al 的文章在此插入作为参考, 后面称之为 Shih et al. 因此, 即使 HDS 处理后的矿物燃料必须用如烟道洗涤器之类的设备进行燃烧后脱硫, 但烟道洗涤器的安装是昂贵的并且保养困难, 尤其是对于小型燃烧设备。更具体讲, 烟道洗涤器与 HDS 联用解决的上述硫造成的问题是指解决环境中的酸沉积, 而不是其它与硫有关的问题, 如对机械的腐蚀和对催化剂的毒害。

通常用 HDS 易于处理的有机分子包括硫醇, 硫酸和二硫化物。带硫的芳族杂环物 (即在芳环上带一或多个非碳原子的芳族分子) 包括 HDS 或类似物化处理难以处理的大多数有机硫分子。这些难处理分子一般要求脱硫条件苛刻到足够降解矿物燃料中的有价值烃, 见 Shin et al.

HDS 这些明显的缺陷在通常的物化脱硫方法中是典型的。因此, 至少在过去 20—30 年, 人们对开发微生物脱硫 (MDS) 的商用技术用于工业有相当大的兴趣。MDS 通常解释为将适宜细菌的代谢作用用于矿物燃料的脱硫。MDS 一般包括温和 (例如生理的条件, 但不包括 HDS 所需的极高的温度和压力。随着 MDS 的发展, 已研究了几种矿质化学营养细菌, 这是因为它们能代谢在矿物燃料中常发现的各种形式硫。例如, 菌株如硫化亚铁硫杆菌, 能从黄铁矿 (无机) 硫转化为水溶性硫酸盐中吸收能量。预计该细菌适用于煤的脱硫。包括恶臭假单胞菌的其它菌株能分解代谢包括一定重量带杂环的有机硫分子, 将其破坏成水溶性硫产物,

但这种降解的脱硫难免将这些分子的烃部分用作碳源: 有价值的可燃烃被丢失了。更具体讲, MDS 在对 HDS 最易处理的同类有机硫化合物上最易进行。因此, 虽然 MDS 避免了将矿物燃料暴露在 HDS 中的极端条件下, 但煤或液体石油的显著易燃料价值被丢失了, 并且处理后的燃料常常仍需要燃烧后脱硫, 见 Monticello, D. J. 和 W. R. Finnerty, (1985) *Ann. Rev. Microbiol.* 39: 371—389, 和 Hartdegen, F. J. et al., (1984.5) *Chem. Eng. Progress* 63—67.

因此, 仍需要开发更有效的燃烧前脱硫方法。由于低等级, 高硫矿物燃料的使用日益增加, 而立法当局制定的硫散发标准越来越严格, 因此这种需要变得更加紧迫。

本发明涉及矿物燃料的深度脱硫方法, 其包括下面步骤:

(a) 将矿物燃料进行加氢脱硫 (HDS), 从而除去矿物燃料中用 HDS 易处理的各种形式硫, 但不能除去这种方法难处理的各种形式硫;

(b) 将矿物燃料与有效量生物催化剂接触, 该催化剂能除去矿物燃料中 HDS 难处理的各种形式有机硫;

(c) 在足够除去相当大量的 HDS 难处理的各种形式硫的条件下, 用生物催化剂培育矿物燃料; 和

(d) 分离 (c) 培育中的产物, 产物是: (i) 除去了 HDS 难处理的各种形式硫的矿物燃料, 和 (ii) 生物催化剂和 (c) 培育中含硫的反应产物。

这里描述的本发明直接解决了受目前从矿物燃料中脱硫技术所限提出的问题。本发明提供了燃烧前除去矿物燃料中大多数形式的硫的技术, 除硫量明显大于现存燃烧前技术的, 其不需用苛刻, 有害的物理条件, 由此消除了带有问题的燃烧后脱硫。本发明适用于固体 (如煤) 和液体 (如石油, 例如原油或其馏分) 矿物燃料的脱硫; 但在液体矿物燃料方面比目前脱硫技术有更大的优点。在本发明优选实施方案中, (b) 中试剂包括微生物催化剂, 其能通过硫特定的氧化裂解将带硫杂环芳族分子中硫转成无机硫酸盐形式。更好的生物催化剂包括玫瑰色红球菌 (ATT.No.53968) 的培养物。这里描述的方法提供了协同除去矿物燃料中所有硫的技

术, 其除硫的量明显大于现有技术的。这种独特的结合或多级系统能生产深度脱硫的矿物燃料, 该燃料具有足够低的残余硫浓度以致其不必燃烧后脱硫就可燃烧。

本发明另一优点是其灵活性。本发明的步骤可根据具体矿物燃料精制或加工设备需要, 以最佳方式进行。根据加工流程, 可行的单元操作, 生产的产品和矿物燃料的来源 (其它考虑也在其中), 可优选将矿物燃料首先进行 HDS 处理, 然后进行生物催化脱硫。相反, 通过生物催化脱硫, 随后用温和的加氢处理清洗步骤使生产的产品性能达到最佳。例如, 这可保证任何痕量水 (这在产品外观上是不希望有的, 因为残水会产生雾) 从燃料产品中除去。这种方法即可处理精制工艺的早期阶段中未分馏的矿物燃料, 也可仅选择性地处理脱硫是最大问题的那些馏分。

图 1 描述了二苯并噻吩的结构式, 其是 HDS 难处理的带硫杂环物的代表。

图 2 是通过氧化和还原途径裂解二苯并噻吩的路线描述, 和其终产物。

图 3 是通过所建议的微生物降解代谢的“4S”途径分步氧化二苯并噻吩的路线描述。

图 4A 是以流程图方式, 表示通过常规石油精制设备对普通原油样品的加工; 采用含 HDS 难处理的硫化合物的石油馏分的加工途径用深暗线表示。

图 4B 是相应图 4A 的精制部分的流程图, 其显示了几个可能点, 在这些点上, 本发明的生物催化脱硫 (BDS) 步骤可优先进行。

本发明基于独特生物催化剂的使用, 该催化剂能选择性地从各种有机硫分子中脱去硫, 这些硫分子是与已知燃烧前脱硫技术相关的已知脱硫技术最难处理的。这种组合提供了对矿物燃料进行协同深度脱硫技术。在深度脱硫的矿物燃料中, 总的残余硫含量最多约 0.05wt%, 见 Shih et al. 当深度脱硫的矿物燃料燃烧时, 其不会产生明显量的有危害的含硫燃烧产物 (其一般需燃烧后脱硫技术除去)。

用于本组合或多步骤方法的优选物化脱硫方法是加氢脱硫, 或 HDS。HDS 包括在催化剂, 一般为钴或钼-铝氧化物或其混合物的存在下, 于升高的温度和压力下, 将含硫矿物燃料与氢气反应。

HDS 更具体的描述见 Shih et al., Gary, J.H 和 G. E. Handwerk, (1975) *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Marcel Dekker, Inc., New York P. 114-120, 和 Speight, J.G., (1981), *The Desulfurization of Heavy Oils and Residue*, Marcel Dekker, Inc, New York, P119-127, 这些文章在此作为参考。如前所述, 带硫芳族杂环物包括了大多数类型的对 HDS 难处理的有机硫分。因此, 这些难处理杂环物在 HDS 处理过的石油馏分或燃料产物中通常比其在相应未分馏的原油中有更高的出现机会 (相对总的残余硫含量)。例如, 在 No.2 燃料油中, 总残余硫的三分之二是含硫杂环物。更具体讲带硫杂环物为简单的一个环或更复杂的多缩环。脱硫困难程度随分子的复杂性而增加, 见 Shih et al.

图 1 所示的带硫三缩环-二苯并噻吩 (DBT) 是一具体的 HDS 难处理的含硫杂环, 其构成了 HDS 处理过的燃料产生中残余硫的主成分。烷基取代的 DBT 衍生物是 HDS 更难处理的, 并且即使通过在更苛刻条件下的重复 HDS 过程也不能被除去, 见 Shih et al. 更具体讲, 一些原油中的总硫重量的大多数为 DBT 类, 已报道在西得克萨斯原油中其占总硫含量的 70%, 在一些中东原油中其占硫含量的 40%。因此, DBT 在研究被脱硫方法中被认为是典型的难处理带硫分子, 见 Monticello, D. J 和 W. R. Finnerty, (1985) *Ann. Rev. Microbiol.* 39: 371-389. 现还没鉴定出能有效降解或脱硫 DBT 的天然存在的细菌或其它微生物有机体。因此, 当 DBT 和相关复杂杂环释放到环境中时, 它们会长时间停留并且不会被明显生物降解, 见 Gundlach, E. R. et al., (1983) *Science* 221: 122-129.

但现已有几个研究者报道, 可将天然存在的细菌用基因改性成能降解代谢 DBT 的突变菌株, 见 Kilbane, J.J (1990) *Resour. Cons. Recycl.* 3: 69-79, Isbister, J.D, 和 R.C. Doyle, (1985) *U.S Patent No.4, 562, 156* 和 Hartdegan, F.J. et al., (May 1984) *Chem. Eng. Progress* 63-67. 就大部分来讲, 这些突变体非专一性地将 DBT 脱硫, 并以小有机硫裂解产物形式释放出硫。因此, 通过这种微生物作用会损失 DBT 的一部分燃料价值。Isbister 和 Doyle 报道了看来能选择从 DBT 中除

去硫的由假单胞菌属衍生的突变菌株，但没说明这种活性的机理。由图 2 所示，有两种导致这种从 DBT 中专一释放硫的可能途径：氧化和还原。

Kilbane 最近报道通过混合的细菌培养物诱变，产生一种能通过氧化途径选择性从 DBT 中释出硫的培养物。该培养物是由天然源得到的细菌组成，天然源如污泥，石油炼厂废水，园林土壤，焦油污染的煤粉等，该培养物在 DBT 存在的连续除硫条件下，保存在培养基中。然后该培养物暴露在化学突变物 1-由基-3-硝基-1-硝基亚硝基胍中。由该突变培养物对 DBT 代谢的主降解产物是羟二苯基；硫被分解为无机水溶性硫酸盐，该分子的烃部分被基本保留下来。基于这些结果，Kilbane 认为图 3 概述的“4S”降解途径是产生这些产物的机理。术语“4S”指所建议途径的反应中间体；亚砷，砷，磷酸盐和代谢产物硫酸盐。Kilbane J.J., (1990) *Resour. Cons. Recycl* 3: 69-79 在此作为参考文献。

Kilbane 随后从这种混合细菌培养物中分离突变菌株玫瑰色红球菌。该突变体 (ATCC No.53968) 是用于深度脱硫方法的特别优选生物催化试剂，因为它能破坏复杂缩合环的杂环物，如带硫的 DBT。因此，它与 HDS 有协同作用。该突变体的分离详细记载于 U.S. Patent Application Serial No.07/461,389, 1990, 1.5 提出，在此作为参考文献。

在本发明优选实施方案中，ATCC No.53968 的水性培养物是在需氧条件下通过常规发酵制备，例如用生物反应器和适宜营养皿（包括葡萄糖和甘油）。为了达到最大生物催化活性，将细菌保持在脱硫状态是重要的。这可用任意的无机硫酸盐的培养皿进行，但要补充 DBT 或具有相对丰富硫杂环的液体石油样品。精细分离的煤颗粒浆状物也可类似地使用。

当培养物已达到足够体积和/或密度时，要脱硫的矿物燃料就可与之接触。生物催化剂与需深度脱硫的底物矿物燃料的比可广泛变化，其取决于所需反应速率和存在的带有硫有机分子的深度和类型。生物催化剂与底物的适宜比可通过本领域技术人员确定，而不必做更多的常规实验。生物催化剂的体积优选不超过总培育体积的十分之一（即 9/10 或由底物组成的更大合并体积）。

合并的生物催化剂和矿物燃料底物在适于生物催化作用的条件下培育足够长时间，以达到深度脱硫的所需程度。应注意到：所提的“4S”途径在脱硫培育期间需提供氧给生物催化剂。所需氧可在培育前或培育期间提供的，可采用常规鼓泡或喷射技术。优选利用更大体积石油（与水溶液比较）通过在与生物催化剂接触前将氧直接供给石油来溶解氧。这可通过将石油与富氧空气，纯氧源接触，或通过补充含氧饱和的全氟化碳液体给石油来达到。

脱硫速率可通过在脱硫培养期间摇动或搅拌生物催化剂和底物的混合物任意地增加。脱硫速率可通过在适当温度下进行这种培育得到进一步加速。适当的温度位于约 10℃-约 60℃；优选环境温度。但可采用石油液体的倾点与生物催化剂失活温度之间的任何温度。

用于监测脱硫的速率和程度的几种适当技术是已知的并且是本领域技术人员易得到的。

可从培养混合物中收集基线和定时样品以为测定底物矿物燃料中的残留有机硫作准备，其通常通过从含水生物催化剂相中分离燃料，或用水萃取试样来实现。从底物烃类如 DBT 中消除硫可利用气相色谱与质谱 (GC/MS)，核磁共振 (GC/NMR，红外 (GC/IR)、或原子发射光谱 (GC/AES，或火焰光谱) 监测系统联用来检测。火焰光谱是优选的监测系统，因为它使得操作者能通过检测在 392nm (硫原子的特征波长) 下火焰光谱发射的数值或相对减少来直接目测硫原子从可燃性产品中的消失。也可以通过对非色谱试样进行火焰光谱分析以测量在底物矿物燃料中总的有机硫的降低。

根据所使用的具体设备的特征，和底物矿物燃料的产地，最好使用 ATCC No.53968 生物催化剂，其可在 HDS 之前或之后使用。这一点可用图 4 来说明。图 4A 提供了一个典型原油精炼的实施概要，和可在典型设备中生产选择的产品。总的硫含量或 HDS 难处理的硫含量富集的石油馏分用粗黑线标出。图 4B 针对精炼方法的部分，它涉及本发明的多级深度脱硫系统。

具体地讲，其标出了沿高硫处理路线上的几个点，在这些点上，适于对 HDS 难处理的硫化合物进行生物催化脱硫 (BDS) 的加工区可以很好地进行。

将未处理或未精制的液体在其进入精制装置 1 的进口处进行 BDS, 然后流过原油设备稳定器 3, 原油设备常压蒸馏塔 5, 和原油设备减压蒸馏塔 7. 通常, 常压中间馏分 9 含有 HDS-难处理的硫化物, 它可方便地生物催化脱硫, 这可在 (11) 之前进行或 (15), 其在缓和的加氢处理 (HDS) 精制步骤 13 之后进行. 然后, 处理后的石油馏分进行最后的精制和调和步骤 35, 将它们或产品如合格的或高级的汽油, 或柴油.

重质常压气 17 (即从常压蒸馏中剩余下的液体) 也含 HDS 难处理的硫化物, 且通常进行加氢处理步骤 19. 这可方便地在 BDS 步骤 21 之后在催化裂化 23 或加氢裂化 27 之前进行, 其中高分子量烃转化之更适于燃料配制的小分子. 裂化步骤的产品在附加加氢处理 13 之前或之后 (11 或 15) 进行 BDS. 如果裂化烃不需要进一步脱硫, 它们可进行最后的处理和调混步骤 35, 这样将它们调制成产品如合格的高级汽油, 柴油或家用加热油.

原油设备减压蒸馏 7 的产品是典型的含富有硫化化合物的产品, 特别是含高分子量的 HDS 难处理的硫化物. 减压气油 25 以与重质常压气 17 基本相同的方法加工: 它可在催化裂化 23 或加氢裂化 27 之前, 在 21 处进行必要的 BDS. 如果需要, 裂化步骤的产品在附加的加氢处理 13 之前或之后 (11 或 15) 进行 BDS. 另外, 该产品也可送到最后的处理和调混步骤 35, 在这里将它们调配成产品如常规的或高级的汽油、柴油、家用加热油, 或各种润滑油.

在原油设备减压蒸馏 7 之后剩余的残余物通常硫含量相当高, 它可在 29 处借 BDS 方便地降低. 残余物然后引入到延迟焦化装置 31 中, 如果需要, 它可随后在 33 处进行 BDS. 然后残余物可像减压气油一样进行处理, 即进行催化裂化 23 或加氢裂化 27. 必要时, 裂化烃在附加的加氢处理步骤 13 之前或之后 (11 或 15) 进行 BDS, 或可直接送到最后处理和调混步骤 35, 以调配成如常规或高级汽油、些油、家用加热油, 各种润滑油或沥青之类的产品.

如上所述, 在精制过程中上述所列的每一个位置的定位生物催化脱硫有许多固有的优点. 因为原油在运到炼油厂时已经被一些含水液体“污染”, 所

以最好进行初级 (例如 1) BDS. 在精炼期间除去该含水相的方法是众所周知的且经常使用, 这样来自生物催化处理的任何其它含水污染将很容易附带除去. 此外, 因为未精制原油的价值远低于其精制和调配成的产品, 且原料商品可经济地预先购买并就地储存, 延长生物催化深度脱硫培养是可行的且有利于价值的燃料产品的深加工. 然而在精制过程的开始时底物中 HDS 难处理的带硫杂环物的宽分布和相对低的量有可能对该级成功的生物催化脱硫不利. 进一步讲, 重要的安全因素必须如下考虑: 未分馏的原油的氧化可能产生一个易爆炸的混合物, 这取决于在未处理的矿物燃料中低分子量易燃组分的类型和相对量.

对 HDS 难处理的富硫化物或除去了 HDS 易处理的硫化物的石油馏分进行本发明的生物催化步骤通常更便利. 以这样的方式, 进行了 BDS 处理的馏分将有更小的体积且同时总的或 HDS 难处理的硫含量得到富集. 生物催化脱硫可方便地在如 11, 15, 21, 29 或 33 之类的位置上进行. 在作出使用 BDS 设备是最好的决定时, 本发明加氢脱硫步骤的一些事宜必须考虑. 特别是必须有这样认识: 虽然加氢脱硫本身不足以达到深度脱硫, 但加氢脱硫仍然是有益的, 且在许多情况下, 该步骤是必须的. 在 HDS 中所遇到的条件不仅足以从不稳定的有机含硫化物中除去硫, 而且也会从有机化合物中除去一些过量的氧和氮时, 这样至少使一些碳-碳双键的饱和, 从而提高了所处理石油馏分的燃烧价值. 从广义上讲, 该方法通常指加氢处理而不是 HDS. 参见 Gary, J.H. 和 G.E. HandwerK (1975) *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Marcel Dekker, Inc., New York, PP.114-120, 因为许多有令人不悦的气味和颜色的物质被除去, 产品的外观也有所改进. 加氢处理通过对产品的“干燥”或对其中能导致污浊外观的水的铲除而变得清澈. 几个商业石油产品如汽油或柴油必须完全满足严格的指标, 为确保这些产品符合使用的标准, 加氢处理是一个常用的方法. 这样, 适宜的石油馏分的生物催化脱硫通常可在加氢精制步骤如在 11, 21, 或 23 处之后进行.

虽然加氢处理或 HDS 对特定燃料产品的生产是便利的, 但可避免苛刻的 HDS 条件, 因为据报道它们对所希望的产品完整性实际上是有利的.

例如 Shih 等人警告当石油精制馏分置于 HDS 条件时 (温度超过 680 ° F 时), 会降低所处理产品的燃料价值。Shih 等人还报道了为达到深度脱硫仅使用 HDS, 含有相当大量难处理含硫杂环物的石油精制馏分必须处于超过这一阈值的温度。例如如果试图利用常规技术深度脱硫, FCC 轻质循环油必须在高达 775 ° F 下进行 HDS。因此, 利用目前的脱硫技术, 富 HDS 难处理的芳族杂环物的石油精制馏分不能有效地转化成所希望的低硫产品如汽油或柴油。这样本发明的一个特别优点是大大地拓宽了可用于生产所希望的低硫矿物燃料产品的精制馏分的种类。

另外, 企图对处理有机硫化合物的 HDS 脱硫, 甚或对不稳定有机硫化合物富集的馏分脱硫, 也需要相当大的 H₂ 气输入。这是一个昂贵的商品; 通常要加入过量的氢气并再循环。然而, 建造一个产氢设备并把它连接到精制过程中对精制设备是必须的。参见 Speight J. G. (1981), *The desulfurization of Heavyoies and Re idue*, Marcel Dekker, Inc., New York, PP.119-127. 这是一个耗资的工作, 对所希望的精制步骤应力求避免。

此外, 用于 HDS 的化学催化剂暴露于过浓的 H₂S 即作为 HDS 的结果生成的气态无机硫产品, 它是众所周知的催化剂毒物, 这样过早地缩短了其使用寿命。在升高温度下, 对复杂的有机硫化合物, 特别是难处理的化合物的扩展 HDS 处理也是周知的在催化剂上沉积焦炭生产方法。这些因素实质上, 促使化学 HDS 催化剂过早地失活。

上述的考虑表明本发明的用于矿物燃料深度脱硫的多级系统的显著优点在于它通过提供生物催化除去含硫化合物, 如 DBT 或其烷基化衍生物, 可使用较其它方法所需要的苛刻或难以维持的条件, 如高温或 H₂ 的输入等更缓和的 HDS 条件。借助生物催化脱硫除去难处理化合物的缓和的加氢处理, 如在 13 或 19 处既可在 (例如 11) 之前或在 (例如, 15, 21) 之后进行。用这样的方式, 可以低成本制备所希望的燃料产品。无论石油馏分或精制设备和部件都无须处于潜在危险或有害状况下, 甚至可得到原来认为在制备深度脱硫燃料产品中不能得到的精制馏分。

在本发明的其它优选实施方案中, 足以定向选

择性地裂解碳-硫键的酶或酶族可用作生物催化剂。使用对“4S”途径可靠的酶较好。最好是从 ATCC No. 53968 或其衍生物中获得的酶。必要时, 该酶可载在载体上使用。适宜的载体包括被杀死的“4S”细菌, “4S”细菌的活性碎片 (例如薄膜), 不溶性树脂或陶瓷, 玻璃或胶乳颗粒。酶生物催化剂较活的细菌催化剂的一个优点在于它不需要在含水液体中制备: 它可冻干, 然后在适宜的有机液体如氧饱和的全氟化碳中重组。以这样的方式, 生物催化深度脱硫可在不形成两相 (即有机相和水相) 培养混合物下进行。

本发明的多级深度脱硫法也可全部使用微生物催化剂进行。在该实施方案中, 第一个微生物生物催化剂是与物理化学脱硫法, 如 HDS 共享底物专一性的催化剂: 重要是这些对互补类含硫分子有专一性的催化剂能用于所有实施方案中。一种适宜用于煤稀浆的 MDS 方法由 Madgavkar, A. M. (1989) 美国专利 4, 861, 723 公开, 它包括使用最好是 *Thiobacillus* 属作为生物催化剂。另一种更适宜用于液体石油的 MDS 方法由 Kirshenbaum, I. (1961) 美国专利 2, 975, 103 作了公开; 该方法依赖使用天然产生的细菌如 *Thiophyso Volutans*, 氧化硫硫杆菌 (*thioacillus thiooxdans*), 或排硫硫杆菌 (*thiobacillus Thioparus*)。开发对混合或同时微生物深度脱硫法的共同适宜条件也是可能的。另外负责“4S”代谢活性或常规脱硫活性的基因密码酶可分离或置于表达载体中。该表达载体随后引入到新的细菌宿主中。必要时, 对两者负责的基因可引入到相同的细菌宿主中。用于克隆这些基因和构建工程细菌宿主的适宜技术在本领域是公知的且讲述在 Maiatis, T. 等人, (1989) *Molecular Cloning: a Laboratory Manual*, 2ded., Cold Spning Harbor Lahoratory Prress, and Carrent Protocols in Molecular Biology, Ausbel, F. M. 等人, Sarah Greene. Pub., New York (1990) 中。

一旦用能从难处理分子中释放硫的生物催化剂充分培养矿物燃料, 它就可从催化剂和在深度脱硫培养期间产生的任何水溶性机硫中分离出来。在大多数实施例中, 分离可通过使矿物燃料 (有机相) 和生物催化剂 (水相) 沉降或分离来实现。然后将深度脱硫的矿物燃料倾析, 将含水催化剂回

收, 废弃或必要时再使用。在一些实施方案中, 可使用非水性生物催化剂, 将培养混合物用足够量的水抽提以溶解在脱硫培养期间产生的水溶性无机硫并将其倾析。所得的深度脱硫矿物燃料在燃烧时, 没有伴随着生成需要使用洗涤器或类似的燃烧后脱硫设备的大量有危害的含硫燃烧产品。

本发明可通过下列非限制性实施例作进一步说明。

实施例 1

在比重或其它性能与通常的中间馏分 (图 4B 中的 9) 或重质常压气油 (17) 或减压气油 (25) 或来自延迟焦化的物料类似的初始硫含量为 0.51% (重量) 的石油馏分用玫瑰色红球菌 (*Rhodococcus rhodochrous*), ATccNo. 53968 试液处理, 该催化剂试液由盐为基质介质中的细菌培养液组成, 具体如表 1 所示:

表 1

组分	浓度
Na_2HPO_4	0.557%
KH_2PO_4	0.244%
NH_4Cl	0.2%
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02%
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0004%
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0001%
CaCl_2	0.0001%
glycerol	10um

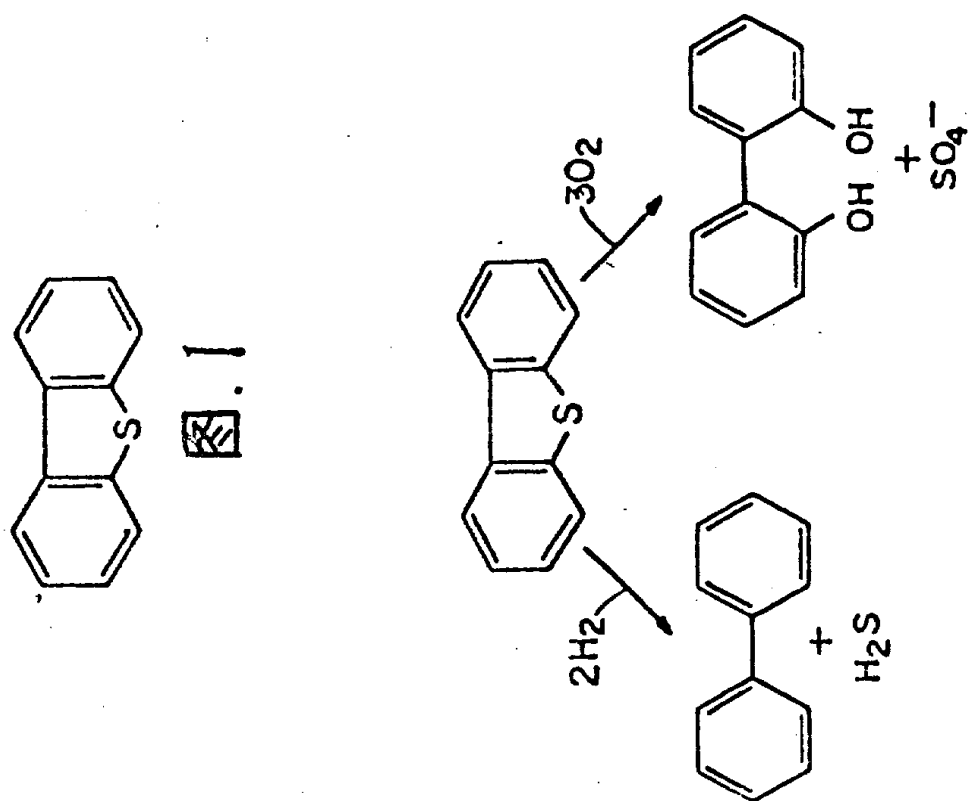
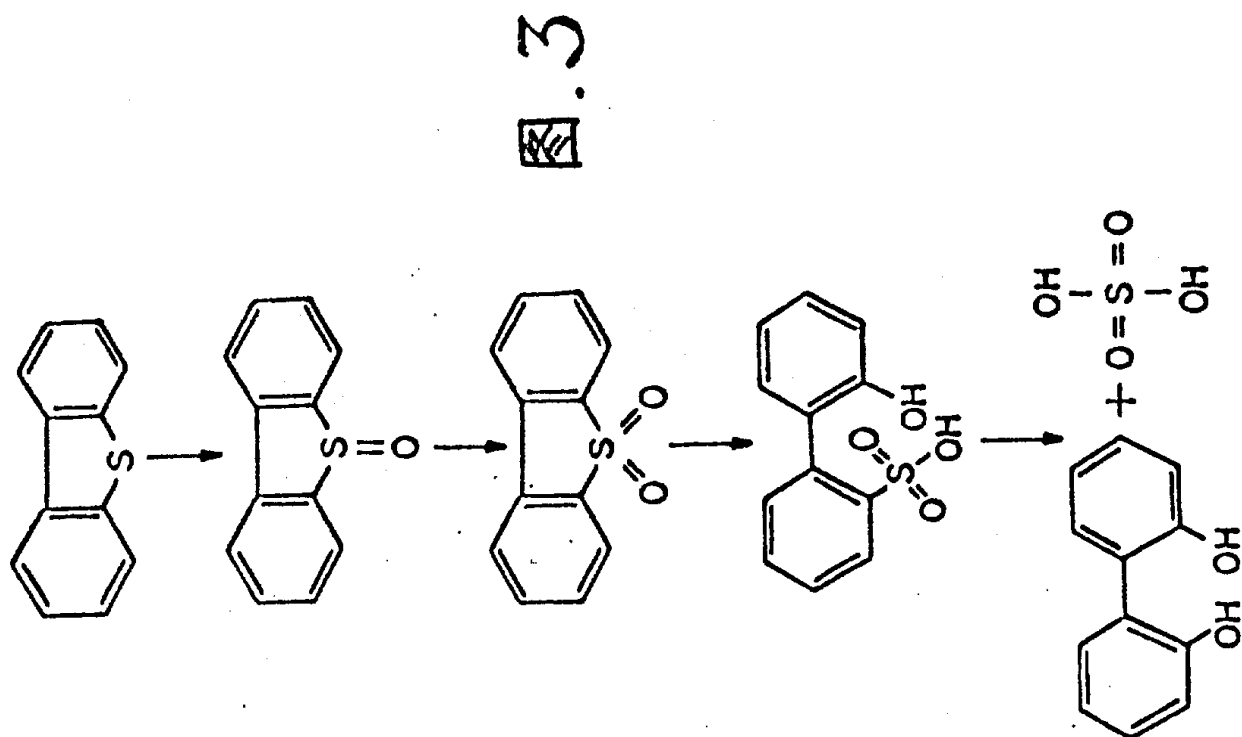
将细菌培养液和底物石油馏分以 50:1 的比例混合 (即底物终浓度为 2%)。该深度脱硫 BDS 阶段于环境温度在缓缓摇动的摇动烧瓶中进行 7 天。随后的石油馏分分析表明硫的百分含量下降到 0.20%, 表示 61% 的底物石油液体脱硫。借助气相色谱与硫—专一检测器联用测得 BDS 处理前和后的试样特性表明, 在处理前试样有很宽的带硫有机分子谱。由于 ATccNo. 53968 生物催化剂的作用, 在 BDS 处理后的试样中这些分子 (包括 DBS 类及其衍生物) 的宽谱值下降。将这些结果与 Shih 等人报道的有关进行石油精制试样的 HDS 处理的类似分析结果对比。

实施例 2

按实施例 1 描述的方法, 用 ATCCNo. 53968 生物催化剂处理最初含 0.12% 硫的轻质馏分 (1 号柴油, 通常通过缓和的加氢处理例如在图 4B 的 13

处获得的馏分)。在中等条件下对试样进行 HDS 处理, 正如所料, 在该试样中硫化合物主要是苯并噻吩类和二苯并噻吩类。用该生物催化剂处理, 底物的残硫量降到 0.04wt%。这结果表明有 DBT 类分子天然高含量或在 HDS 处理前人为高含量的试样能利用本发明多级系统深度脱硫。

本领域的人将会意识到或利用不超常规试验确信会有许多与本发明具体实施方案类同的方案。这些以及所有些类类同的方案都应被后附的权利要求书覆盖。



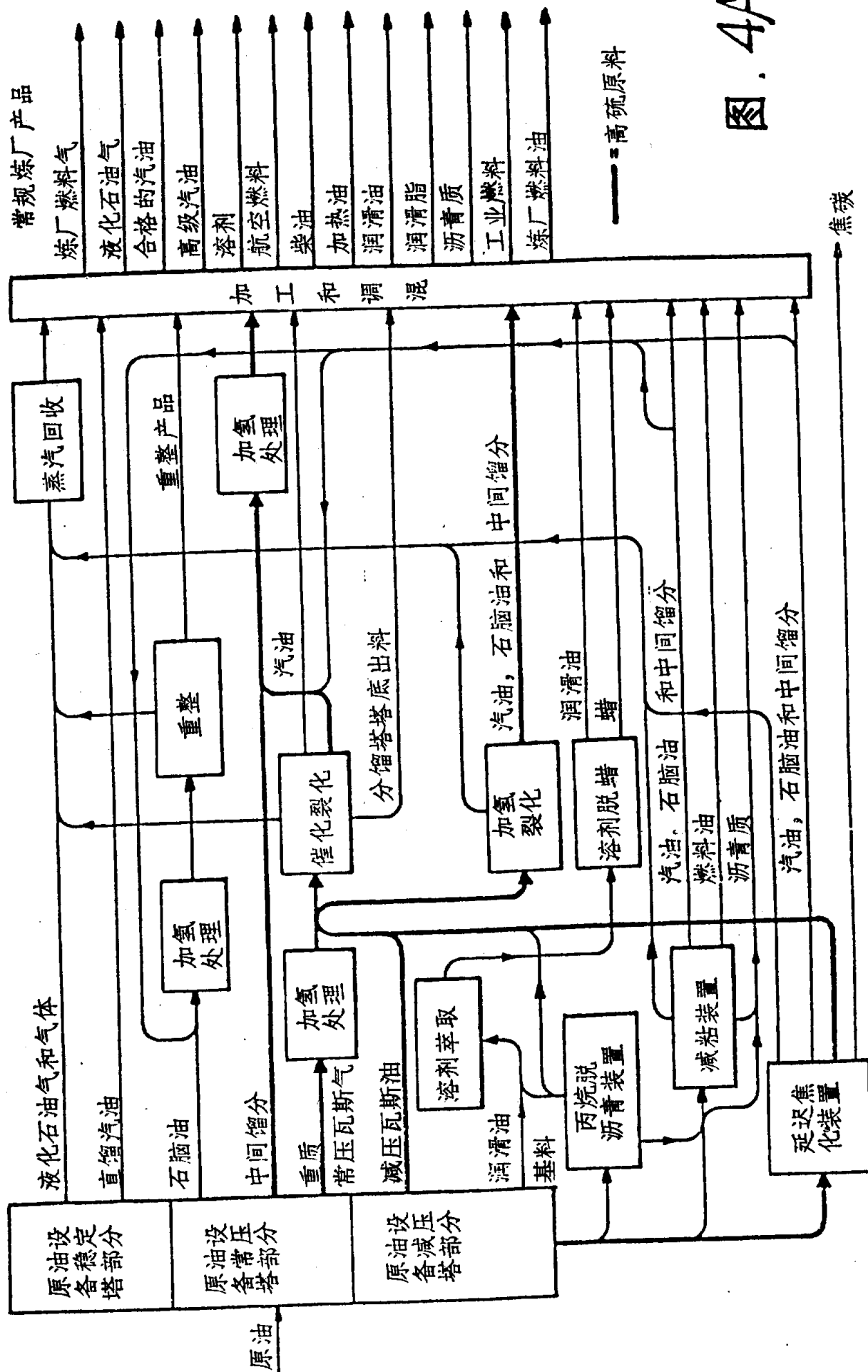


图. 4A

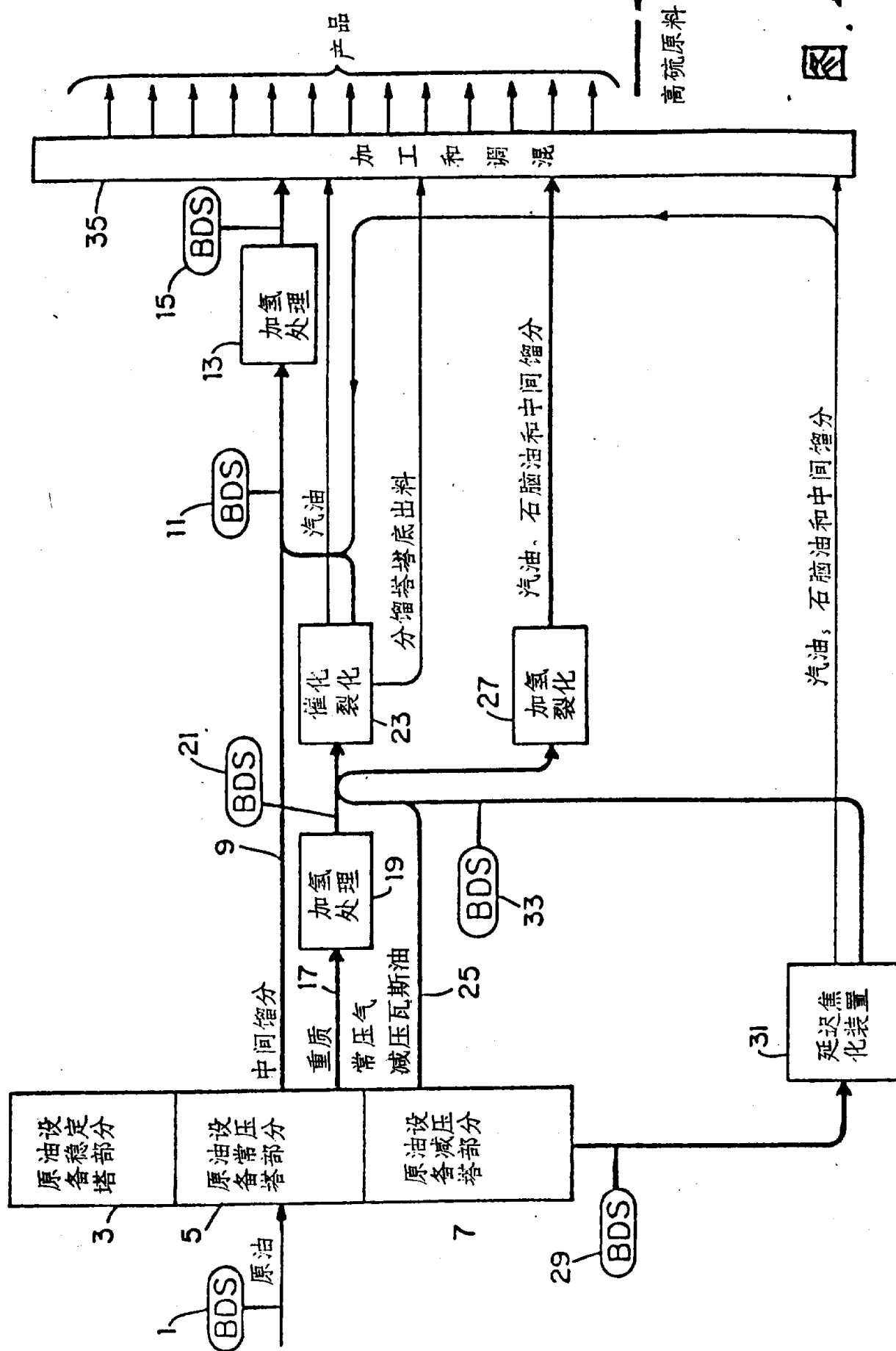


图. 4B