



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110121544 B

(45) 授权公告日 2022.04.12

(21) 申请号 201880005571.0

阿哈默德·D·哈马德

(22) 申请日 2018.01.03

(74) 专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11435

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110121544 A

代理人 胡少青 郭栋梁

(43) 申请公布日 2019.08.13

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据
62/442,003 2017.01.04 US

C10G 21/16 (2006.01)

C10G 21/20 (2006.01)

C10G 53/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.28

C10G 55/02 (2006.01)

C10G 21/08 (2006.01)

C10G 21/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/012172 2018.01.03

(56) 对比文件

US 2015353847 A1, 2015.12.10

US 2008149534 A1, 2008.06.26

US 2012074040 A1, 2012.03.29

US 2008093260 A1, 2008.04.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/129031 EN 2018.07.12

(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯达兰

审查员 王亭亭

(72) 发明人 扎基·优素福
阿尔贝托·洛扎诺·巴列斯特罗斯

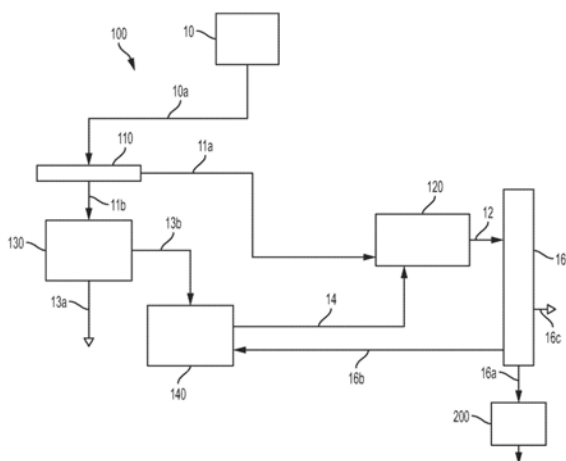
权利要求书3页 说明书23页 附图10页

(54) 发明名称

用于从烃原料中分离和提取杂环化合物和多核芳烃的系统和方法

(57) 摘要

描述从烃原料中提取1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的方法。所述方法包括提供含有原油级分的烃原料,并且确定所述烃原料的A/R比和沥青质浓度。基于所述A/R比和所述沥青质浓度,可处理的烃原料经历裂化和分馏中的一种或多种。随后,用水性溶剂从分馏流中提取所述杂环化合物的至少一个目标部分。将含有所述2-5环多核芳烃的流转移至提取器,并且用包含非质子性溶剂的溶剂系统提取所述2-5环多核芳烃。



1. 一种从烃原料中提取1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的方法,所述方法包含:
 - 提供含有包含1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的原油级分的烃原料;
 - 确定所述烃原料的沥青质与树脂的质量比和沥青质浓度;
 - 基于所述沥青质与树脂的质量比和沥青质浓度的所述确定分馏处理所述烃原料,以形成包含沸点范围大于360°C的级分的可处理的烃原料;
 - 在裂化器中使所述可处理的烃原料裂化以形成包含沸点范围为165°C至470°C的级分的经过处理的烃原料;
 - 将所述经过处理的烃原料分馏成沸点范围小于165°C的第一分馏流、沸点范围为165°C至470°C的第二分馏流,和沸点范围大于470°C的第三分馏流;
 - 用包含由加压二氧化碳和水形成的离子液体的水性溶剂从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物的至少一个目标部分;
 - 在已经从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物的所有目标部分后,将含有所述2-5环多核芳烃的1-4环杂环化合物贫乏流转移至PAH提取器;和
 - 用包含非质子性溶剂的溶剂系统在所述PAH提取器中从杂原子贫乏流中提取所述2-5环多核芳烃。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述经过处理的烃原料包含大于90重量%的沸点范围小于470°C的级分。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃原料包含重质原油级分、中质原油级分以及其混合物中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中裂化步骤包含热裂化、蒸汽裂化或催化裂化。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述裂化步骤包含用沸石催化剂催化裂化。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中:
 - 确定所述烃原料的沥青质与树脂的质量比为0.5:1至1.5:1,并且沥青质浓度为2.0wt%至15wt%;和
 - 处理所述烃原料包含:
 - 在真空分馏器中使所述烃原料分馏以形成具有沸点范围为360°C至470°C的级分的第一烃流和具有沸点范围大于470°C的级分的第二烃流;
 - 在溶剂脱沥青器中使所述第二烃流脱沥青以形成脱沥青油流和沥青级分;和
 - 在温和加氢裂化器中在4MPa至16MPa的压力和330°C至440°C的温度下使所述脱沥青油流加氢裂化,以形成所述可处理的烃原料。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中:
 - 确定所述烃原料的沥青质与树脂的质量比为0:1至0.5:1,并且沥青质浓度为0.0wt%至2.0wt%;和
 - 处理所述烃原料包含在分馏器中使所述烃原料分馏以形成具有沸点范围大于360°C的级分的所述可处理的烃流和具有沸点范围小于360°C的级分的第二烃流。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物中的至少一个目标部分包含:
 - 在于第一压力下操作的第一提取容器中提取具有第一极性的所述1-4环杂环化合物的第一目标部分;

在提取所述第一目标部分后,在第二提取容器中提取所述1-4环杂环化合物的第二目标部分,所述第二提取容器在大于所述第一压力的第二压力下操作,所述1-4环杂环化合物的所述第二目标部分具有低于所述第一极性的第二极性;和

在提取所述1-4环杂环化合物的所述第二目标部分后,在第三提取容器中提取所述1-4环杂环化合物的第三目标部分,所述第三提取容器在大于所述第一压力和所述第二压力的第三压力下操作,所述1-4环杂环化合物的所述第三目标部分具有低于所述第二极性的第三极性。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述1-4环杂环化合物的每个目标部分从所述第二分馏流中的所述提取包含:

单独地或作为混合物向提取容器中进料:

所述第二分馏流;和

所述水性溶剂,

由此在所述提取容器中组合所述第二分馏流与所述水性溶剂形成提取混合物;

将所述水性溶剂调节为与所述提取混合物中的所述1-4环杂环化合物的所述目标部分选择性地形成溶剂络合物,由此将所述提取混合物至少分离成富含1-4环杂环化合物的相和1-4环杂环化合物贫乏相,所述富含1-4环杂环化合物的相含有所述溶剂络合物;

以1-4环杂环化合物贫乏流形式从所述提取容器中除去所述1-4环杂环化合物贫乏相;

以富含1-4环杂环化合物的流形式从所述提取容器中除去所述富含1-4环杂环化合物的相;和

任选地以来源于所述烃原料的进料流形式将所述1-4环杂环化合物贫乏流从所述提取容器转移至额外提取容器,用于从所述进料流中提取1-4环杂环化合物的额外目标部分,其中:

调节所述水性溶剂系统包含在所述提取容器中确定所述提取混合物的提取压力和提取温度,所述提取压力和提取温度一起将所述水性溶剂调节为与所述1-4环杂环化合物的所述目标部分选择性地形成溶剂络合物;

所述提取压力为2bar至300bar;和

所述提取混合物的所述提取温度为高于二氧化碳的临界温度至150°C。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中提取所述2-5环多核芳烃包含:

在所述PAH提取器中组合所述1-4环杂环化合物贫乏相与所述溶剂系统,由此将所述1-4环杂环化合物贫乏相分离成富含PAH的相和PAH贫乏相,所述富含PAH的相包含多核芳烃混合物;

以PAH回收流形式从所述PAH提取器中除去所述富含PAH的相;和

以贫乏萃余物形式从所述PAH提取器中除去所述PAH贫乏相;

将所述PAH回收流转移至PAH分馏器;

在所述PAH分馏器中将所述PAH回收流中的所述多核芳烃混合物分离成多个PAH溶质级分;和

从所述PAH溶质级分中回收多核芳烃。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述1-4环杂环化合物包含吡咯、吡啶、喹啉、咪唑、吡啶、四苯基卟啉镍、氧钒基四苯基

卟啉、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、7,8,9,10-四氢-苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩或其组合;和所述2-4环多核芳烃包含苯并蒽、萘、蒽、芘、菲、并四苯或其组合。

12. 一种从烃原料中提取1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的方法,所述方法包含:

提供包含沥青质与树脂的质量比为0:1至0.5:1并且沥青质浓度为0.0wt%至2.0wt%的烃原料,所述烃原料含有包含1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的原油级分;

在裂化器中使烃原料裂化以形成包含沸点范围为165°C至470°C的级分的经过处理的烃原料;

将所述经过处理的烃原料分馏成沸点范围小于165°C的第一分馏流、沸点范围为165°C至470°C的第二分馏流,和沸点范围大于470°C的第三分馏流;

用包含由加压二氧化碳和水形成的离子液体的水性溶剂从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物的至少一个目标部分;

在已经从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物的所有目标部分后,将含有所述2-5环多核芳烃的1-4环杂环化合物贫乏流转移至PAH提取器;和

用包含非质子性溶剂的溶剂系统在所述PAH提取器中从杂原子贫乏流中提取所述2-5环多核芳烃。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物中的至少一个目标部分包含:

在于第一压力下操作的第一提取容器中提取具有第一极性的所述1-4环杂环化合物的第一目标部分;

在提取所述第一目标部分后,在第二提取容器中提取所述1-4环杂环化合物的第二目标部分,所述第二提取容器在大于所述第一压力的第二压力下操作,所述1-4环杂环化合物的所述第二目标部分具有低于所述第一极性的第二极性;和

在提取所述1-4环杂环化合物的所述第二目标部分后,在第三提取容器中提取所述1-4环杂环化合物的第三目标部分,所述第三提取容器在大于所述第一压力和所述第二压力的第三压力下操作,所述1-4环杂环化合物的所述第三目标部分具有低于所述第二极性的较低的第三极性。

用于从烃原料中分离和提取杂环化合物和多核芳烃的系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年1月4日提交的美国临时申请序列号62/442,003的优先权益。

技术领域

[0003] 本说明书大体上涉及烃加工,并且更具体地,涉及用于从烃原料中分离、提取和回收杂环化合物、有机金属化合物和多核芳烃的系统和方法。

背景技术

[0004] 原油或石油精炼厂为复杂工艺的综合,其中原油以及其级分通过各种单元操作和单元工艺进行加工。常规精炼厂主要生产运输燃料,例如液化石油气(LPG)、柴油、汽油、航空燃料、煤油和燃料油。一些精炼厂还可生产沥青、沥青质和芳烃。还有其它石油精炼厂生产润滑油、阳极级焦炭以及苯、甲苯、二甲苯(BTX)产品,这取决于它们加工的原油类型。除BTX产品外,新一代精炼厂还生产作为石化原料的烯烃。

[0005] 随着轻质原油供应减少,精炼者加工较重原油(即美国石油协会(API)比重值下降的原油)。举例来说,为了改善作为轻质和中间馏出物的运输燃料的产率,精炼者使重质和中质原油的较高沸点树脂级分裂化。此外,重质馏出物(裂化或真空)和脱沥青油(DAO)含有极高量的杂环化合物和多核芳烃(PAH)。结果,大量的杂环化合物和PAH最终处于裂化重质和中间馏出物中,而较小分子量的芳烃和杂环化合物最终处于轻质裂化馏出物中。

[0006] 原油供应中杂环化合物和PAH的存在增加对来自重质级分的裂化馏出物的加氢处理产生越来越强的限制。举例来说,阿拉伯重质原油(Arab Heavy)在其原始原油中含有2.78wt%硫,而阿拉伯中质原油(Arab Medium)在其原油中含有1.4wt%硫(以元素S计)。平均最少5-10wt%(呈有机S化合物形式)的烃与重质和中质原油中的硫(S)和氮(N)杂环化合物化学键结。这是PAH、树脂和沥青质的补充。此外,由于树脂和沥青质的沸点较高,杂环化合物、有机金属化合物和PAH在大气和真空蒸馏塔中分馏后最终在重质级分中。因为PAH、有机金属化合物和杂环化合物在较大的大分子(如树脂和沥青质)中化学键结,所以直接回收或提取这些较大的大分子为不方便或不盈利的,并且因此在商业上没有吸引力。

[0007] 为了获得增加量的中间馏出物,原油的较重级分(常压塔底物和真空残余物)根据精炼厂配置和原油类型而裂化。结果,从树脂和沥青质中提取的杂环化合物和PAH在裂化后最终呈较小片段化分子形式。大量的杂环和PAH级分(以有机化合物计10wt%或更多)在所述裂化后保留在中间馏出物、重质馏出物以及在一定程度上的轻质馏出物中。因此,在中间和重质馏出物级分中有机杂环化合物、有机金属化合物和2-5环PAH化合物的浓度显著增加。转移来自精炼操作的轻质和中间馏出物用于加氢处理(HDT)以除去化合物以生产硫、氮和金属量减少的运输燃料(汽油和柴油)。但在原油级分(例如尤其是中间馏出物(柴油池)和轻质馏出物(汽油池))的常规加氢处理(HDT)期间,杂环化合物转化为烃分子,不含硫和氮,而PAH转化为芳烃和饱和环状化合物中的至少一种。

[0008] 尽管当它们留在石油产品(例如运输燃料)中时具有麻烦的性质,但PAH和有机杂原子化合物具有外来特性。特别地,它们为光学活性的、电活性的、化学活性的,并且具有令人感兴趣的半导体特性和射频特性。它们在若干技术市场中也具有很高的价值。相同化合物在精炼厂中在常规加氢处理加工期间由于其共轭键的饱和而失去其外来特性。

[0009] 多核芳烃、含有硫和氮中的至少一种的耐火杂环有机化合物和有机金属化合物为用于许多应用的有价值的化学原料。举例来说,这类化合物发现用于生产精细化学品或作用于有机太阳能电池、有机LED、其它有机薄膜晶体管和超高性能蓄电池的构建块。这类化合物的各种衍生物也在如消费电子器件和可再生能源的行业的研究环境中找到它们的位置。尽管大多数或所有这些化合物都天然存在于烃原料(例如原油、原油级分和石油源)中,但是常规石油生产或精炼方法通常导致化合物浪费掉、单独地在不利用化合物的额外值的情况下以其它产品中的少量杂质形式留下,或从石油源中除去,但在除去期间化学转化为不含硫、氮和金属的有机烃。

[0010] 随着全世界的总体原油供应减少,全球现有的原油供应变得越来越重。与在较轻原油中相比,在重质原油中PAH、耐火杂环有机化合物和有机金属化合物的存在多得多。继而,对通常用于从原油中除去这类化合物的常规加氢脱硫/加氢脱氮(HDS/HDN)工艺或脱金属工艺的要求更严格,尤其是在增加的成本方面。相对于原油中化合物的量,HDS/HDN的成本上升,因为HDS/HDN或脱金属需要较高强度和较高氢消耗以除去更多量的化合物。

[0011] 另一方面,如果PAH、耐火杂环有机化合物和有机金属化合物可以降低的强度并且在破坏其分子结构的情况下从原油或原油级分中除去,那么可实现两种益处。首先,可提供化合物用于另外的应用。其次,可大幅度降低HDN/HDS从原油级分中消除氮和硫的总成本。因此,持续需要从重质至中质原油或原油级分(特别是具有高沥青质浓度的原油或级分)中隔离和提取PAH、含有硫和氮中的至少一种的耐火杂环有机化合物和有机金属化合物而不破坏其分子结构使得化合物可用于或保持可用于其它应用的系统和方法。

发明内容

[0012] 根据各种实施例,公开一种从烃原料中提取1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的方法。方法包括提供含有包含1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的原油级分的烃原料,确定烃原料的沥青质与树脂的质量比(A/R)比和沥青质浓度,和基于A/R比和沥青质浓度的确定处理烃原料,以形成包含沸点范围大于360°C的级分的可处理的烃原料。方法另外包括在裂化器中使可处理的烃原料裂化以形成包含沸点范围为165°C至470°C的级分的经过处理的烃原料,和将经过处理的烃原料分馏成沸点范围小于165°C的第一分馏流、沸点范围为165°C至470°C的第二分馏流,和沸点范围大于470°C的第三分馏流。随后,用包含由加压二氧化碳和水形成的离子液体的水性溶剂从第二分馏流中提取1-4环杂环化合物的至少一个目标部分,和在已经从第二分馏流中提取1-4环杂环化合物的所有目标部分后,将含有2-5环多核芳烃的1-4环杂环化合物贫乏流转移至PAH提取器。最后,用包含非质子性溶剂的溶剂系统在PAH提取器中从杂原子贫乏流中提取2-5环多核芳烃。

[0013] 根据其它实施例,公开一种从烃原料中提取1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的方法。方法包括提供包含A/R比为0:1至1.5:1并且沥青质浓度为0至15重量%(wt%)的烃原料。含有原油级分的烃原料包含1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃。方法另外包括在裂化

器中使烃原料裂化以形成包含沸点范围为165°C至470°C的级分的经过处理的烃原料,和将经过处理的烃原料分馏成沸点范围小于165°C的第一分馏流、沸点范围为165°C至470°C的第二分馏流,和沸点范围大于470°C的第三分馏流。用包含由加压二氧化碳和水形成的离子液体的水性溶剂从第二分馏流中提取1-4环杂环化合物的至少一个目标部分。在已经从第二分馏流中提取1-4环杂环化合物的所有目标部分后,将含有2-5环多核芳烃的1-4环杂环化合物贫乏流转移至PAH提取器;和随后用包含非质子性溶剂的溶剂系统从PAH提取器中的杂原子贫乏流中提取2-5环多核芳烃。

[0014] 本公开中描述的实施例的额外特征和优势将在下文的具体实施方式中进行阐述,并且本领域技术人员将部分地根据所述描述容易地显而易见或通过实践本公开中描述的实施例(包括下文的具体实施方式、权利要求以及附图)来认识到所述特征和优势。

[0015] 应当理解,前面的一般描述和下面的具体实施方式两者都描述各种实施例,并且旨在提供用于理解所要求保护的题目的性质和特征的概述或框架。附图被包括在内以提供对各种实施例的另外理解,并且被结合到本说明书中,并且构成本说明书的一部分。图式说明本公开中描述的各种实施例,并且与描述一起用于解释所要求保护的题目的原理和操作。

附图说明

[0016] 图1A为可在用于从实施例中描述的烃原料中隔离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中使用的处理系统的示意图;

[0017] 图1B为可在用于从实施例中描述的烃原料中隔离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中使用的处理系统的示意图;

[0018] 图1C为可在用于从实施例中描述的烃原料中隔离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中使用的处理系统的示意图;

[0019] 图1D为可在用于从实施例中描述的烃原料中隔离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中使用的处理系统的示意图;

[0020] 图2为可在用于从实施例中描述的烃原料中分离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中使用的提取系统的示意图;

[0021] 图3为根据图2的提取系统的组件的示意图,所述提取系统用于在用于从实施例中描述的烃原料中分离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中分离和提取有机杂原子化合物;

[0022] 图4为使用实施例中描述的可调智能溶剂系统分离和提取有机杂原子化合物的提取容器的示意图;

[0023] 图5为根据图2的提取系统的组件的示意图,所述提取系统用于在用于从实施例中描述的烃原料中分离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中分离和提取有机杂原子化合物;

[0024] 图6为根据图2的提取系统的组件的示意图,所述提取系统用于在用于从实施例中描述的烃原料中分离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中从富含杂原子的流中分馏有机杂原子化合物;和

[0025] 图7为根据图2的提取系统的组件的示意图,所述提取系统用于在用于从实施例中

描述的烃原料中分离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中从杂原子贫乏流中分离和提取多核芳族化合物。

具体实施方式

[0026] 将描述从含有有机杂原子化合物和多核芳烃的烃原料中分离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例。从烃原料中分离和提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法可包括处理具有高沥青质浓度的原油或级分,然后通过提取从烃原料中除去杂原子化合物,然后在溶剂系统中除去多核芳烃。

[0027] 如本公开中所使用的,术语“多核芳烃”或“PAH”是指具有多个芳环的烃化合物,其中多个芳环中的至少两个稠合,即,多个芳环共享至少一侧使得至少两个碳原子为两个芳环共用。多核芳烃为“多环芳烃”的子集,所述“多环芳烃”也为具有多个芳环的烃,但其中不一定存在芳环的稠合。萘为多核芳烃的最简单的实例。在萘中,在两个稠合苯环之间共享两个碳原子。相比之下,联苯为多环芳烃,因为它具有两个芳环,但联苯不为多核芳烃,因为两个芳环没有稠合。通常,实施例中描述的多核芳烃为严格由碳和氢形成的分子,其不含有任何杂原子(即,除碳或氢之外的原子),并且其在芳环的任何碳原子上不携带取代基。

[0028] 如本公开中所使用的,术语“x-y环PAH”(其中x和y为整数)是指如先前所定义的多核芳烃,其具有x至y(包括x和y)个芳环,所述芳环中的至少两个彼此稠合。举例来说,术语“2-5环PAH”描述如先前所定义的多核芳烃,其具有恰好2个芳环、恰好3个芳环、恰好4个芳环或恰好5个芳环,所述芳环中的至少两个彼此稠合。

[0029] 如本公开中可互换使用的,术语“杂环化合物”和“有机杂环化合物”是指环状有机化合物,其具有至少一个含有至少一个碳原子和至少一个除碳之外的元素(例如硫、氮或氧)的原子的环。杂环化合物可由含有至少一个碳原子和至少一个除碳之外的元素的原子的单环组成,或者可包含多个环,多个环中的一些或全部多个环含有至少一个碳原子和至少一个除碳之外的元素的原子。先前用于描述PAH的“x-y环”命名法可类似地用于描述实施例中公开和描述的杂环化合物中的环数。在实施例中,杂环化合物包括1至4个环或2至4个环,所述环中的至少一个包括氮、硫或两者。在实施例中,杂环化合物包括3个或更多个环,如3或4个环,所述环中的至少一个包括氮、硫或两者。

[0030] 如本公开中所使用的,术语“有机金属化合物”是指含有至少一个金属原子的有机化合物。至少一个金属原子可直接键合到碳原子上,或可为至少一个金属原子和至少一个有机配体之间的配位化合物的金属中心。

[0031] 如本公开中可互换使用的,术语“杂原子化合物”、“有机杂原子化合物”和“HC”统指如先前所定义的杂环化合物和有机金属化合物。杂原子化合物的非限制性实例包括有机硫化合物(如含硫杂环化合物)、有机氮化合物(如含氮杂环化合物),和有机金属化合物(如卟啉)。在实施例中,杂原子化合物可为在烃原料(例如原油或原油级分)中发现的天然杂质。

[0032] 如本公开中可互换使用的,“沥青质”和“石油沥青质”是指由具有多个缩合芳环和高浓度杂原子(例如,硫、氮和氧)和有机金属的大分子形成的黑色或棕色极性烃化合物。

[0033] 如先前所提到,原油具有一系列广泛的API比重。低成本的重质原油(低API比重)比更昂贵的轻质原油(高API比重)具有更高水平的沥青质和树脂。如本文所用,术语“重质

原油”、“中质原油”、“轻质原油”或类似术语是指如通过其API比重在本领域中通常分类的这些术语。因此,原油,并且特别是重质原油为许多烃的复杂混合物,在它们暴露于各种热条件时经历一系列广泛的反应,这导致永久的分子和结构改变。这些分子和结构改变的程度取决于分子结构和反应环境的复杂性。为了降低这种复杂性的影响,当裂化或以其他方式加工原油时,可有用的是将原油基于其成分(如其饱和、芳族、树脂和沥青质(SARA)级分)分隔成不同的类别。然后分隔的原油可基于分类选择性地加工,以始终如一地获得各种各样的产品。然而,不同的SARA分类具有不同的裂化和加氢裂化行为,这可需要不同的处理。特别难加工的SARA级分为含有高浓度沥青质的那些级分。

[0034] 沥青质的建构嵌段包括非常缩合的PAH、包含具有脂环取代基的长脂族侧链或中链的非缩合的环状多芳烃分子、大量杂原子(例如硫、氮和氧),以及痕量的金属(例如镍、铁、铜和钒)。沥青质难以加工,因为它们具有高沸点、高分子量,并且不溶于烷烃溶剂。在重质油改质期间由沥青质的存在引起的问题为焦炭形成、结垢、催化剂快速失活和反应速率降低。这些问题指示,期望在原油改质期间处理原油以除去或隔离沥青质。在实施例中,具有高沥青质浓度的原油与具有降低的沥青质浓度的原油不同地加工,以限制存在于沥青质中的高分子量组分的负面影响,同时维持商业上有价值的杂原子和PAH化合物。

[0035] 残余物(例如包含沥青质的那些)的改质技术可分为两大类:氢加成工艺;和脱碳工艺。氢加成工艺通常利用来自外部源的催化剂和氢,这导致产物的氢与碳(H/C)比的增加。脱碳工艺通常利用在各种产品中重新分配氢的热处理,这增加一些产品中的H/C比,但降低其它产品中的H/C比。脱碳工艺更通常用于具有高沥青质浓度的残余物,因为沥青质使氢加成工艺中使用的催化剂快速失活。特别地,据信沥青质中存在的镍和钒在催化裂化期间促使催化剂中毒,并且可导致气体和焦炭形成,这减少石油级液态烃的生产。

[0036] 因此,为了使具有高沥青质浓度的重质和中质原油裂化,期望在热裂化期间使用脱沥青油以避免焦炭形成。在实施例中,在使原油分馏后进行脱沥青。一旦分馏,含沥青质的残余原料可通过精炼厂中通常使用的方法处理以加工残余物,如加氢裂化、流化催化裂化(FCC)和高强度催化裂化(HSFCC)。在实施例中,FCC用于加工含沥青质的残余原料,因为FCC工艺有效地转化高沸点残余物。然而,FCC工艺的有效性取决于原料的金属含量和康拉特逊残炭(Conradson Carbon Resid)(CCR)。例如,FCC工艺对于具有高金属含量和高CCR水平的烃原料不太有效。因此,为了操作FCC,通常通过分馏或预处理来平衡金属含量和CCR,以使产物收率增至最大并且使催化剂失活降至最小。类似地,在实施例中,高沥青质含量原油根据其API比重和SARA级分进行加工。

[0037] 实施例中公开的方法使石化和精细化学原料的输出量增至最大,同时使燃料油生产降至最小。为实现此目的,实施例对包含具有较大沥青质浓度的原油级分的烃原料采用不同工艺,因为沥青质中的金属使催化剂快速失活,并且较大分子量的大分子加速焦炭生产。因此,在实施例中,在其它加工步骤前除去沥青质级分(即,脱沥青为第一加工步骤)。在实施例中,在使烃原料真空分馏后立即除去沥青质。当另外加工残余级分时,在进行需要催化剂的处理前除去沥青质使永久催化剂失活和焦炭形成降至最小。

[0038] 在实施例中,在将包含重质或中质原油的烃原料分馏和脱沥青后,所得残余原油含有饱和物、芳烃和树脂。使残余原油经受热、蒸汽或催化裂化以生成石化中间体、化学品原料和精细化学品。裂化工艺使较大的大分子片段化,所述大分子以饱和物、芳烃、有机金

属和树脂的形式存在。裂化对饱和物最有效,并且对树脂,特别是较大的树脂大分子,例如杂环,最无效。

[0039] 在使包含原油级分的脱沥青流裂化后,使裂化产物经受分馏,这得到大量产物。例如,原油的较轻组分被分离成不同的级分作为石油原料或精炼厂原料。使沸点范围为约165℃至约470℃的中等重量级分经受溶剂提取,这将更详细地描述。将沸点范围大于约470℃的最重级分转移至温和加氢裂化器,并且随后通过热、蒸汽或催化裂化加工以使高分子量大分子裂化以形成增加量的可分离的PAH、杂环和有机金属化合物。先前,不可以从包含具有高浓度沥青质的重质原油的烃原料中有效地提取可用的化合物,例如2-5环PAH和1-4环杂环化合物。然而,实施例包含对最重级分的额外加工,这增加可用于提取的期望化合物(例如4环杂环化合物和5环PAH)的量。与高级环杂环化合物和PAH相比,这些分子具有商业价值并且相对容易提取。

[0040] 现在参考图1A-1D公开方法的特定实施例。根据原油原料的分类,将遵循不同的工艺步骤。应当理解,图1A-1D的提取系统100意味着说明可在方法中使用的系统的非限制性实施例。应当另外理解,图1A-1D的提取系统100可以多种方式更改,但仍然能够执行本公开中描述的方法。

[0041] 在图1A-1D的实施例中,原料10可为来自任何源的原油,例如来自地下沉积物、精炼工艺的产物或从任何其它源运输的原油。另外,应当理解,附图中描绘的和本公开中描述的级分和其它流可通过任何合适的导管(例如管道、软管等)从单元转移至单元。级分和其它流可通过任何方式(例如泵、真空和压差)移动通过导管。

[0042] 参考图1A,在其中烃原料10包含A/R比为0.5:1至1.5:1并且沥青质浓度为2.0wt%至15wt%的中质与重质原油的实施例中,首先将此原料10a进料到真空分馏器110中,在所述真空分馏器110中将原料10a分离成具有沸点范围为约360摄氏度(°C)至约470℃的组分的较轻级分流11a和具有沸点范围大于约470℃的组分的较重级分流11b。将较轻级分流11a转移至热、蒸汽或催化裂化器120,并且将较重级分流11b转移至溶剂脱沥青器130。在溶剂脱沥青器130处,沥青级分13a和脱沥青油流13b与较重级分流11b分离。然后将沥青级分13a从提取系统100中丢弃用于其它用途,并且将脱沥青油流13b转移至温和加氢裂化器140。在温和加氢裂化器140处,使脱沥青油蒸汽中的较大分子量的大分子裂化以形成具有分子量降低的和可分离的杂环、PAH和有机金属组分的分子。然后将温和加氢裂化油流14转移至热、蒸汽或催化裂化器120。

[0043] 将离开热、蒸汽或催化裂化器120的级分12转移至分馏器160。在分馏器160处,将进入级分12另外分离成范围为H₂至具有沸点范围大于470℃的组分的较大分子量级分的级分。将分馏器160处生成的具有沸点范围为约165℃至约470℃的组分的级分16a选择用于溶剂提取并且转移至提取系统200,如随后更详细描述。将分馏器160处生成的具有沸点范围大于约470℃的组分的级分16b转移至温和加氢裂化器140并且在温和加氢裂化后返回到热、蒸汽或催化裂化器120。将沸点范围小于约165℃的级分16c分离成不同的级分,如H₂、Py气体、BTX以及用于蒸汽裂化的化学和石化原料。

[0044] 参考图1B,在其中烃原料10包含A/R比为0.5:1至1.5:1并且沥青质浓度为2wt%至15wt%的中质与重质原油的实施例中,将此烃原料10b转移至分馏塔150。应该注意的是,送到图1B中的分馏器150的流的组成与送到图1A中的真空分馏器110的原料的组成不同。在分

馏器150处,将烃原料10b分馏成具有沸点范围小于约360°C的组分的较轻级分流15a和具有沸点范围大于约360°C的组分的较重级分流15b。较轻级分流15a从提取系统100中被丢弃,并且例如可被转移至精炼厂以用作石化原料。将较重级分流15b转移至热、蒸汽或催化裂化器120。

[0045] 将离开热、蒸汽或催化裂化器120的级分12转移至分馏器160。在分馏器160处,将进入级分12另外分离成范围为 H_2 至具有沸点范围大于470°C的组分的较大分子量级分的级分。将分馏器160处生成的具有沸点范围为约165°C至约470°C的组分的级分16a选择用于溶剂提取并且转移至提取系统200,随后更详细地描述。将分馏器160处生成的具有沸点范围大于约470°C的组分的级分16b转移至温和加氢裂化器140并且在温和加氢裂化后返回到热、蒸汽或催化裂化器120。将沸点范围小于约165°C的级分16c分离成不同的级分,如 H_2 、Py气体、BTX,以及用于蒸汽裂化的化学和石化原料。

[0046] 在其中烃原料为具有对于烃原料10b描述的属性的中质与重质原油的实施例(未描绘)中,将具有低A/R比和低沥青质浓度的原料在不分馏的情况下直接转移至热、蒸汽或催化裂化器。

[0047] 参考图1C,在其中烃原料10包含A/R比为0:1至0.5:1并且沥青质浓度为0.0wt%至2.0wt%的轻质原油的实施例中,将此烃原料10c转移至分馏器170。在分馏器170处,将烃原料10c分离成较轻级分流17a和重质级分流17b。将具有沸点范围小于约360°C的组分的轻质级分流17a分离成 C_1 至 C_5 烃、BTX以及石化和精炼原料。分离的轻质级分流17a从提取系统100中被丢弃,并且例如可被送到精炼厂或化工厂用于另外加工。将重质级分流17b从分馏器170转移至热、蒸汽或催化裂化器120。

[0048] 将离开热、蒸汽或催化裂化器120的级分12转移至分馏器160。在分馏器160处,将进入级分12另外分离成范围为 H_2 至具有沸点范围大于470°C的组分的较大分子量级分的级分。将分馏器160处生成的具有沸点范围为约165°C至约470°C的组分的级分16a选择用于溶剂提取并且转移至提取系统200,随后更详细地描述。将分馏器160处生成的具有沸点范围大于约470°C的组分的级分16b转移至温和加氢裂化器140并且在温和加氢裂化后返回到热、蒸汽或催化裂化器120。将沸点范围小于约165°C的级分16c分离成不同的级分,如 H_2 、Py气体、BTX以及用于蒸汽裂化的化学和石化原料。

[0049] 参考图1D,描绘用于处理可为轻质原油、中质原油或重质原油的原油的综合系统100。特别地,图1D示出其中图1A-1C中描述的处理系统100为综合的实施例。在实施例中,确定烃原料10的A/R比和沥青质浓度,并且然后将烃原料以烃流10a、10b或10c中的一种形式引导至综合处理系统100的适当部分。

[0050] 在其中烃原料10包含具有较大A/R比和较大沥青质浓度的中质与重质原油的实施例中,首先将比较大A/R比和较大沥青质原料10a进料到真空分馏器110中,在所述真空分馏器110中将原料10a分离成具有沸点范围为约360°C至约470°C的组分的较轻级分流11a和具有沸点范围大于约470°C的组分的较重级分流11b。将较轻级分流11a转移至热、蒸汽或催化裂化器120,并且将较重级分流11b转移至溶剂脱沥青器130。在溶剂脱沥青器130处,沥青级分13a和脱沥青油流13b与较重级分流11b分离。然后将沥青级分13a从提取系统100中丢弃用于其它用途,并且将脱沥青油流13b转移至温和加氢裂化器140。在温和加氢裂化器140处,使脱沥青油蒸汽中的较大分子量的大分子裂化以形成具有可分离的杂环、PAH和有机金

属的较小分子量分子。然后将温和加氢裂化油流14转移至热、蒸汽或催化裂化器120。

[0051] 在其中烃原料10包含具有较低A/R比和较低沥青质浓度的中质与重质原油的实施例中,将具有较低A/R比和较低沥青质浓度的烃原料10b转移至分馏器150。在分馏器150处,将烃原料10b分馏成具有沸点范围小于约360°C的组分的较轻级分流15a和具有沸点范围大于约360°C的组分的较重级分流15b。较轻级分流15a从提取系统100中被丢弃,并且例如可被转移至精炼厂以用作石化原料。将较重级分流15b转移至热、蒸汽或催化裂化器120。

[0052] 在其中烃原料10包含具有较低A/R比和较低沥青质浓度的轻质原油的实施例中,将较小沥青质浓度的烃原料10c转移至分馏器170。在分馏器170处,将烃原料10c分离成较轻级分流17a和重质级分流17b。将具有沸点范围小于约360°C的组分的轻质级分流17a分离成C₁至C₅烃、BTX以及石化和精炼原料。分离的轻质级分流17a从提取系统100中被丢弃,并且例如可被送到精炼厂或化工厂用于另外加工。将重质级分流17b从分馏器170转移至热、蒸汽或催化裂化器120。

[0053] 将离开热、蒸汽或催化裂化器120的级分12(其在各种实施例中包括从分馏器110、分馏器150、分馏器170和温和加氢裂化器140接收的一种或多种级分)转移至分馏器160。在分馏器160处,将进入级分12另外分离成范围为H₂至沸点范围大于470°C的高分子量级分的级分。将分馏器160处生成的沸点范围为约165°C至约470°C的级分16a选择用于溶剂提取并且转移至提取系统200,这将更详细地描述。将分馏器160处生成的沸点范围大于约470°C的级分16b转移至温和加氢裂化器140并且在温和加氢裂化后返回到热、蒸汽或催化裂化器120。将沸点范围小于约165°C的级分16c分离成不同的级分,如H₂、Py气体、BTX以及用于蒸汽裂化的化学和石化原料。

[0054] 现在将更详细地描述提取系统100的组件。应当理解,提供以下描述作为使用原油和烃加工的设备的一般描述。取决于具体用途,可对组件进行各种修改。

[0055] 在分馏器110、150、160和170处,将进料流10a、10b、10c或12引入到其中进料流10a、10b、10c或12经历分离工艺的分馏容器中。在一个实施例中,分离工艺取决于进料流10a、10b、10c或12的各种组分的沸点变化。举例来说,分离工艺可包括分馏。分离工艺将进料流10a、10b、10c或12分离成多个溶质级分。在相应的单元处通过如在实施例中描述的合适技术另外处理溶质级分。在实施例中,溶质级分各自可含有特定分子结构的非常纯的杂原子化合物。

[0056] 在溶剂脱沥青器130处,在逆流提取器中在一定温度和压力下使重质级分11b与溶剂(例如丙烷、丁烷和戊烷)接触以沉淀不溶于溶剂的沥青质和树脂级分。在其中使用丙烷作为溶剂的实施例中,脱沥青器130中的温度为50°C至约100°C,如约60°C至约90°C,或甚至约70°C至约80°C,并且脱沥青器130中的压力为约3.00MPa至约5.00MPa,如约3.50MPa至约4.50MPa,或甚至约3.75MPa至约4.25MPa。在其中使用丁烷作为溶剂的实施例中,脱沥青器130中的温度为90°C至约140°C,如约100°C至约130°C,或甚至约110°C至约120°C,并且脱沥青器130中的压力为约3.50MPa至约7.50MPa,例如约4.00MPa至约7.00MPa,或甚至约4.5MPa至约6.5MPa。在其中使用戊烷作为溶剂的实施例中,脱沥青器130中的温度为160°C至约220°C,如约170°C至约210°C,或甚至约180°C至约200°C,并且脱沥青器130中的压力为约3.50MPa至约5.50MPa,例如约4.00MPa至约5.00MPa,或甚至约4.25MPa至约4.75MPa。通过提高温度和溶剂与进料比,可以恒定的产率维持或增加脱沥青油流13b的质量。在其中使用

丙烷作为溶剂的实施例中,溶剂与进料的体积比为约5:1至约10:1,如约6:1至约9:1,或甚至约7:1至约8:1。在其中使用丁烷作为溶剂的实施例中,溶剂与进料的体积比为约3:1至约8:1,如约4:1至约7:1,或甚至约5:1至约6:1。在其中使用戊烷作为溶剂的实施例中,溶剂与进料的体积比为约2:1至约6:1,如约3:1至约5:1。

[0057] 在温和加氢裂化器140处,进料流16b和13b与氢气源(未示出)组合。在约330℃至约440℃,如约340℃至约430℃,或甚至约350℃至约420℃的温度范围,和约4MPa至约16MPa,如约5MPa至约15MPa,或甚至约6MPa至约14MPa的压力下,氢有助于碳-碳键的断裂,从而与进料流16b和13b中进入温和加氢裂化器140的组分的分子量相比,降低离开温和加氢裂化器140的组分的分子量。在实施例中,温和加氢裂化器140的液时空速(LHSV)为约0.1小时⁻¹至约1.5小时⁻¹,如约0.5小时⁻¹至约1.0小时⁻¹。氢与油的比率为在标准条件下正常体积进料与正常气体体积的度量。在实施例中,氢与油的比率为约250Nm³/m³至约1050Nm³/m³,如约300Nm³/m³至约1000Nm³/m³,或甚至约350Nm³/m³至约950Nm³/m³。在实施例中,温和加氢裂化器140中可使用催化剂,例如NiMo或NiW与酸载体如沸石或无定形二氧化硅氧化铝系统。

[0058] 在热、蒸汽或催化裂化器120处,使一个或多个进料流11a、14、15b和17b裂化,以与在进料流11a、14、15b和17b中进入热、蒸汽或催化裂化器120的组分相比包含较小分子量组分。在热、蒸汽或催化裂化器120为热裂化器的情况下,在反应容器中利用高温和高压来破坏较大分子量组分的键。在实施例中,反应容器中的温度可为约400℃至约480℃,并且压力可为约1巴至约3巴,并且取决于待裂化的进料流。

[0059] 在热、蒸汽或催化裂化器120为蒸汽裂化器的情况下,液体进料流用蒸汽稀释并且在没有氧气存在的情况下在炉中短暂加热。反应温度可以非常高,例如,在约750℃至约870℃,如约800℃至约860℃,或甚至约810℃至约850℃的温度下。强度越大,反应温度越高,并且强度越小,反应温度越低。然而,反应仅允许非常短暂地发生,例如约0.1至约0.4秒。在已经达到裂化温度后,快速淬灭气体以停止在转移管线热交换器中或在使用淬灭油的淬灭集管内的反应。

[0060] 在热、蒸汽或催化裂化器120为催化裂化器的情况下,可使用酸催化剂或沸石,这促进键的异质(不对称)断裂,产生相反电荷的成对离子。这类催化剂包含碳阳离子和非常不稳定的氢阴离子。在催化裂化器中,碳定位的自由基和阳离子都非常不稳定并且经历链重排、β位的碳-碳断开以及分子内和分子间氢转移的工艺。

[0061] 此工艺可用于降低原油中组分的分子量和沸点,如降低重质和中质原油的沥青质浓度。加工的级分具有更大量的杂环化合物和沸点在约165℃至约470℃范围内的PAH,其可使用本公开中描述的方法另外隔离和分离。

[0062] 许多高商业价值化合物,包括2-5环PAH和1-4环杂环化合物,具有在约165℃至约470℃范围内的沸点。另外,从沸点在约165℃至约470℃范围内的其它化合物中除去1-4环杂环化合物可改善运输燃料的加氢处理(HDT)的动力学,因为当与含有硫的1环杂环和非环状化合物相比时,这些1-4环杂环化合物的除去有效地使运输燃料脱硫。因此,在HDT前隔离和除去1-4环杂环化合物可简化HDT工艺并且使其更有效地运行。

[0063] 在实施例中,通过在HDT工艺前选择用于提取的裂化级分,使硫、氮和含金属的杂环化合物的提取增至最大。因此,当结合随后的HDT工艺使用本公开中描述并且在图1A-1D中描绘的工艺时,在溶剂提取前使富含杂环有机硫、氮和有机金属化合物的级分裂化。

[0064] 各种级分中的分子量取决于沸点馏分。因此,在实施例中,所述工艺在提取前将沸点为约165°C至约470°C并且含有高浓度的PAH、杂环化合物和有机金属化合物的流组合。可避免杂环化合物浓度较低的级分,如杂环化合物少于2%、杂环化合物少于1.5%,或杂环化合物少于1%的级分,以提高提取单元的效率。在实施例中,不包含最小浓度的杂环化合物的级分可绕过提取单元并且直接转移至HDT。

[0065] 根据本公开中描述的提取方法的实施例,使用第一溶剂系统从烃原料中除去烃原料中存在的杂原子化合物的至少一部分,以形成富含杂原子的流和杂原子贫乏流。当期望提取和另外使用杂原子化合物时,可另外加工富含杂原子的流以提供个别杂原子化合物的输出。可在第二溶剂系统中处理杂原子贫乏流以除去多核芳烃的混合物,如果需要,那么可另外加工所述混合物以提供个别PAH的输出。在从杂原子贫乏流中除去PAH后,形成杂原子化合物和PAH两者均贫乏的烃萃余物。与其中烃原料将在不除去杂原子化合物和多核芳烃中的至少一种的情况下经受脱硫或加氢处理工艺的常规工艺相比,烃萃余物可经受具有基本上降低的能量成本的脱硫或加氢处理工艺。

[0066] 如先前所提到,用于提取杂原子的方法可包括加工含有原油的烃原料以具有沸点范围为约165°C至约470°C的级分。原油级分可包括杂原子化合物和PAH。在实施例中,原油级分可包括杂原子化合物和多核芳烃。在实施例中,PAH可为例如1-4环PAH、2-4环PAH、3-4环PAH,或2-5环PAH。

[0067] 用于从烃原料中提取杂原子化合物的至少一部分的方法的实施例在杂原子提取系统的至少一个提取容器中使用可调溶剂。将更详细地描述杂原子提取系统。提取可形成含有杂原子化合物的富含杂原子化合物的流和含有多核芳烃的杂原子化合物贫乏流。可调溶剂可包括由加压二氧化碳和水形成的离子液体。随后,将更详细地描述可调溶剂。可将杂原子化合物贫乏流转移至另一容器,并且然后可从杂原子化合物贫乏流中提取多核芳烃。多核芳烃可用含有非质子性溶剂和任选的质子性溶剂的溶剂系统提取。非质子性溶剂可包括例如N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜和芳族化合物。质子性溶剂可包括例如水和乙酸。一旦从杂原子化合物贫乏流中除去多核芳烃,与最初烃原料相比所得烃萃余物就具有基本上较少量的杂原子化合物和多核芳烃。因此,根据实施例形成的烃萃余物将需要基本上较少成本和能量来通过氢加工或脱硫进行处理。

[0068] 在用于从含有杂原子化合物和多核芳烃的烃原料中分离或提取杂原子化合物和PAH的方法的实施例中,使用两种单独溶剂系统来捕获或提取两种单独类别的化合物,特别是有机杂原子化合物和多核芳烃。在提取的第一阶段期间,部署相当于离子液体的可转换的可调溶剂在不交叉污染原油级分的情况下从原油以及其级分中回收硫杂环化合物、氮杂环化合物和有机金属化合物。沸点范围为165°C至470°C的原油级分可主要富含硫和氮杂环化合物和有机金属化合物。第一阶段的溶剂可包括与杂环化合物和有机金属化合物形成络合物的超临界和亚临界二氧化碳(CO₂)和水。在提取阶段后,在压力和温度变化中的至少一个变化下在单独容器中从溶剂系统中喷射回收化合物,并且固定在第二溶剂系统中,所述第二溶剂系统包括非质子性溶剂如NMP、DMSO、芳族溶剂或其组合。可再循环第一溶剂系统(CO₂和水)以另外回收杂环化合物。由此,可在不污染原油级分的情况下回收杂环化合物。

[0069] 在第一提取后,使用非质子性溶剂系统再次使杂原子化合物级分经受提取以提取PAH,例如2-5环PAH或3-5环PAH。此分离工艺与石油精炼厂的无缝综合引起精炼厂的平稳、

连续和盈利操作。用于提取单元的溶剂的部署顺序(首先可调溶剂,然后是非质子性溶剂)防止非质子性溶剂不加选择地以混合产物形式提取杂环化合物和PAH。

[0070] 根据实施例,用于从烃原料中分离或提取有机杂原子化合物和PAH的方法可使用例如图2的提取系统200的系统进行。应当理解,图2的提取系统200意味着说明可在本公开中描述的方法中使用的系统的仅一个非限制性实施例。应当另外理解,图2的提取系统200可以多种方式更改,但仍然能够执行本公开中描述的方法。

[0071] 在根据图2的提取系统200中,接收烃源16a,其为从分馏器160(图1中所示)生成的沸点为约165°C至约470°C的级分。可将烃原料20引入到杂原子化合物提取系统210中。包括在烃原料210中的可为,例如,2-5环PAH、3-5环PAH,或4-5环PAH。

[0072] 杂原子化合物提取系统210将分馏的烃原料20分离成杂原子化合物回收流215和杂原子化合物贫乏流21。将参考图2-4描述将分馏的烃原料20分离成杂原子化合物回收流215和杂原子化合物贫乏流21的额外中间步骤。可将杂原子化合物回收流215转移至杂原子化合物分馏器220。杂原子化合物分馏器220将杂原子化合物回收流215分离成多个杂原子化合物溶质级分255。每个杂原子化合物溶质级分225可在指派给杂原子化合物溶质级分225的杂原子化合物回收容器230处回收。

[0073] 在实施例中,可将来自杂原子化合物提取系统210的杂原子化合物贫乏流21转移至PAH提取系统240。PAH提取系统240可含有将杂原子化合物贫乏流21分离成富含PAH的相和PAH贫乏相的溶剂系统。PAH贫乏相可以萃余物流22形式转移至萃余物回收容器270以用于额外加工。富含PAH的相可以PAH回收流245形式转移至PAH分馏器250。PAH分馏器250将PAH回收流245分离成多个PAH溶质级分255。每个PAH溶质级分255可在指派给PAH溶质级分255的PAH化合物回收容器260处回收。应当理解,图2的示意图本质上旨在为粗略的。提取系统200的个别组件,如杂原子化合物提取系统210、杂原子化合物分馏器220、PAH提取系统240和PAH分馏器250,将各自更详细地描述。

[0074] 在用于从烃原料中分离或提取有机杂原子化合物和PAH的方法的实施例中,图2的提取系统200包括杂原子化合物提取系统210。杂原子化合物提取系统210通过使用可逆/可转换/可调溶剂系统(在本公开中称为“可调溶剂”)从烃原料中除去杂原子化合物的至少一部分。可调溶剂允许杂原子化合物在从烃原料中分离后维持其物理和化学特性。在实施例中,可调溶剂可为离子液体、气体膨胀的离子液体,或选择性吸引杂原子化合物的另一溶剂。可调溶剂可与杂原子化合物形成可逆络合物。在实施例中,可控制可调溶剂的各种特性,使得可调溶剂在本质上变得较离子性或较不离子性,并且因此,可选择性地吸引到一种或多种选择的杂原子化合物或选择性地与一种或多种选择的杂原子化合物形成可逆络合物。可转换或可调溶剂也称为“可逆离子液体”,并且与沸点在约165°C至约470°C范围内的原油级分高度相容。可调溶剂可通过适当调节溶剂特性使得其选择性地溶解来自烃相的杂原子化合物或与所述杂原子化合物形成络合物而均匀或不均匀地起作用。

[0075] 在实施例中,可调溶剂包括水和超临界或亚临界液态二氧化碳的混合物。在实施例中,水性溶剂包括超临界二氧化碳。在实施例中,水性溶剂包括亚临界二氧化碳。在实施例中,水性溶剂包括超临界和亚临界二氧化碳两者。如先前所述,在实施例中,水性溶剂可与烃原料混合以在提取容器内形成提取混合物。同样如先前所述,在实施例中,水性溶剂可与烃原料混合以形成提取混合物,并且随后可将提取混合物进料到提取容器中。在实施例

中,亚临界或超临界CO₂可与或不与作为其它溶剂的水组合使用,并且还可引入溶剂改性剂以改善可调溶剂对某些类别的杂原子化合物的选择性。当使用溶剂改性剂时,可调溶剂的压力可从超临界区域向亚临界区域偏移,其方式为使得在减压开始时喷射极性最小的溶质,并且随后在后期喷射极性最大的化合物。在溶质回收期间可控制可调溶剂的选择性,使得可在一系列容器中通过控制或降低容器中的压力从溶剂系统中分离或喷射杂原子化合物。

[0076] 根据各种实施例从烃原料中分离或提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法可包括将水性溶剂调节为与烃原料中的杂环有机化合物和有机金属化合物的至少一部分选择性地形成溶剂络合物,由此将提取混合物至少分离成富含杂原子化合物的相和杂原子化合物贫乏相。水性溶剂的调节可在提取容器中进行,或者在水性溶剂进入提取容器中之前进行,并且在水性溶剂与烃原料混合之前或之后的任一种情况下进行。富含杂原子化合物的相含有基本上所有溶剂络合物,并且杂原子化合物贫乏相具有比富含杂原子化合物的相基本上更高浓度的多核芳烃。现在将描述水性溶剂的调节。

[0077] 烃原料可含有不同类型和量的杂原子化合物。通过调整目标用于提取的特定有机杂原子化合物的溶解度参数,烃原料中的杂质可使用可调溶剂选择性地从烃原料中分离。在说明性实施例中,可通过利用任何目标有机杂原子化合物的极性来调整特定有机杂原子化合物的溶解度参数。在实施例中,可通过调整溶剂系统的压力、温度和pH中的至少一个来改性可调溶剂,使得目标有机杂原子化合物作为溶质维持在溶剂系统中。一旦将有机杂原子化合物溶剂化,另外调整溶剂系统的压力、温度和pH中的至少一个可逆转溶剂化,由此杂原子化合物可容易地以聚集物、沉淀物等形式回收。

[0078] 在于提取容器中的分离工艺期间,超临界二氧化碳可促进杂原子化合物从主要烃相并且向可调溶剂的主要水相移动。超临界CO₂具有低粘度和足够的扩散性,以使其能够渗透烃相并且进入目标杂原子化合物。当CO₂与水反应形成碳酸时,可形成可逆离子液体。离解碳酸本质上为离子性的。基于用于调节可调溶剂的条件,碳酸中的离子可与目标杂原子化合物形成临时络合物。由于杂原子化合物中存在的硫-碳键、氮-碳键或金属-碳键之间的电负性差异,杂原子化合物表现出一定量的极性行为。

[0079] 由于杂原子化合物的极性特性,杂原子化合物移动到水相中,并且通过与碳酸离子形成络合物实现提取。离子碳酸形成可随提取容器中的压力,温度和盐浓度而变。碳酸离子与碳酸氢根离子(HCO₃⁻)的浓度比随着温度和约1巴至约300巴范围内的压力的增加而增加。离解碳酸驱使极性化合物的提取。在离解碳酸和杂原子化合物之间这种临时络合物形成的选择性取决于杂原子化合物的分子结构和杂原子化合物中碳和杂原子之间的任何电负性差异中的至少一种。电负性差异可涉及杂原子化合物的偶极矩的强度,即极性,并且还可涉及给定的一组调节参数下的提取效率。

[0080] 在实施例中,可通过调整溶剂系统的压力来调节或改性可调溶剂,使得溶剂经调节以吸引具有一定极性的目标有机杂原子化合物或与所述目标有机杂原子化合物络合。通过使用这类选择性溶剂,与在其它分离工艺中相比,来自不是目标有机杂原子化合物的杂质的干扰可为较不可能的。举例来说,基于例如杂质的沸点和凝固点分离杂质的分离工艺可能分离除目标有机杂原子化合物之外的杂质,特别是具有与目标有机杂原子化合物类似的沸点的杂质。相比之下,根据实施例的方法中使用的可调溶剂可经精确调节,使得它们仅

选择性地分离目标杂原子化合物或一小类杂原子化合物。

[0081] 在实施例中,可调溶剂可如通过调整溶剂系统的压力来调节或改性,使得可调溶剂从烃中分离有机杂原子化合物。举例来说,在实施例中,可调溶剂可经调节或改性以吸引在溶剂系统中作为溶质的极性最大的有机杂原子化合物或与所述有机杂原子化合物络合。在实施例中,可调溶剂可经调节或改性以吸引具有甚至弱极性(例如弱偶极矩)的有机杂原子化合物。

[0082] 除了压力改变之外,温度改变可用于调节可调溶剂系统的平衡。举例来说,温度可用于影响杂环化合物的溶解度。杂环化合物的溶解度增加可增加溶剂-有机系统的提取和选择性,并且从而,温度可用于微调可调溶剂。

[0083] 在根据实施例从烃原料中分离或提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法中,烃原料(例如原油或原油级分)可与能够经改性或调节以将一种或多种有机杂原子化合物作为溶质吸引到溶剂系统中的可调溶剂接触。烃原料与可调溶剂的接触可包括将烃原料进料到接触器或提取容器中,并且将水性溶剂进料到接触器或提取容器中以形成水性溶剂与烃原料的提取混合物。可调溶剂可由加压二氧化碳、水和任选的改性剂形成。在实施例中,可调溶剂可与烃原料预混合以形成提取混合物,并且可将提取混合物进料至提取容器。溶剂系统的压力改变可用于调节可调溶剂以将特定有机杂原子化合物作为溶质吸引到溶剂系统中。因此,方法可包括在提取容器中确定提取混合物的提取容器压力和提取容器温度,所述提取容器压力和提取容器温度一起将水性溶剂调节为与至少一种有机杂原子化合物选择性地形成溶剂络合物。

[0084] 水相二氧化碳的溶解度可相对于根据实施例的方法中采用的溶剂系统的压力增加而增加。此外,气态二氧化碳在水中的溶解度随着溶剂系统的温度降低而增加。然而,为了维持二氧化碳在溶剂系统中的超临界行为,根据实施例,溶剂系统的温度和压力可维持在高于二氧化碳的临界温度的温度和高于二氧化碳的临界压力的压力下。结果,二氧化碳和水在可调溶剂中的组合效果实现独特特性,其允许溶剂用于将来自烃原料的杂原子化合物作为溶质吸引到溶剂系统中或与所述杂原子化合物络合。

[0085] 根据实施例的可调溶剂系统中的二氧化碳可在杂原子化合物提取或分离工艺中起多种作用。超临界二氧化碳可通过烃原料扩散,因为它具有良好的扩散性和比其它溶剂低的粘度,这允许二氧化碳较好地引发将有机杂原子化合物作为溶质吸引到溶剂系统中的传质。举例来说,在实施例中,杂原子化合物的极性性质通常可使有机物进入溶剂的可逆水相中。

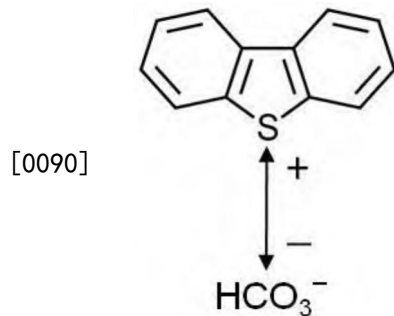
[0086] 在实施例中,可调整溶剂系统的温度、溶剂系统的压力或两者,以将溶剂系统调节成含有较多或较少离子,例如 HCO_3^- ,从而使溶剂系统对极性耐火杂原子化合物的吸引力较大或较小,或调节溶剂系统在可调溶剂和有机杂原子化合物之间形成络合物的能力。为了除去目标杂原子化合物组分,例如目标有机硫化物、目标有机氮化合物、目标有机金属化合物或其组合,目标杂原子化合物的特性(如沸点)以及化学结构自身可影响引起溶剂系统的选择性的温度和压力参数。在各种实施例中可从烃原料中除去的杂原子化合物的非限制性实例包括吡咯、吡啶、喹啉、吲哚、呋唑、苯并噻吩、噻吩、二苯并噻吩、7,8,9,10-四氢-苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩、四苯基-吡啶镍和氧钒基-四苯基-吡啶。应当理解,具体列出的杂原子化合物仅为说明性的,并且并不旨在为可根据本公开内容的实施例除去的所有杂原子

化合物的详尽列表。

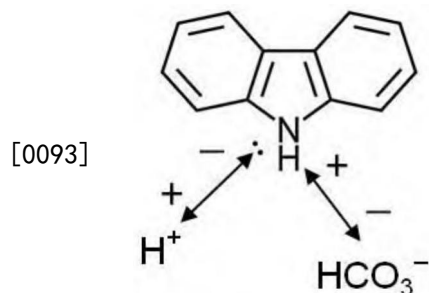
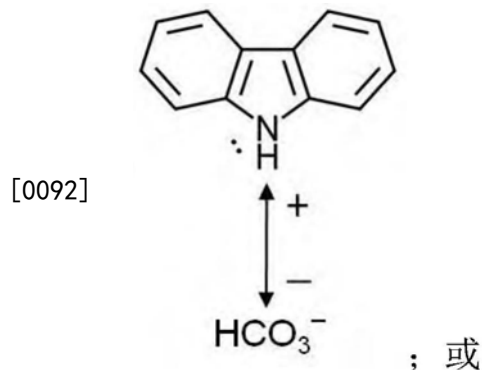
[0087] 可根据各种实施例从烃原料中除去的杂原子化合物可具有多种化学结构。因此，要从烃原料中除去的化合物将具有影响并且可确定所需的适当量的溶剂调节，例如调整溶剂系统的压力和温度中的至少一个。另外，在实施例中，用于从烃中分离特定有机杂原子化合物的可调溶剂的选择可影响由提取混合物的相分离产生的有机杂原子化合物从烃相到溶剂相的传质。

[0088] 可调溶剂的单一流或一系列流可用于从烃中选择性地分离杂原子化合物，例如有机硫化物、有机氮化合物和有机金属化合物中的至少一种。在实施例中，可通过在一系列交叉流或逆流接触器或提取容器（例如填充床接触器、流化床接触器和带挡板的接触器）中运行可调溶剂和烃来进行分离。

[0089] 不打算受任何特定理论束缚，据信因为各种有机杂原子化合物具有极性，所以它们可通过可调溶剂中存在的 HCO_3^- 离子的活性从烃相中分离到溶剂的水相中。据信，在极性杂原子化合物和 HCO_3^- 离子之间可形成临时络合物。举例来说，在二苯并噻吩和 HCO_3^- 之间形成的临时络合物为：



[0091] 含有氮的有机杂原子化合物也可具有极性行为。然而，与有机硫化物不同， HCO_3^- 或 H^+ 可吸引有机氮化合物，因为在某些化合物中，氮键可具有正或负极性。举例来说，在咔唑中，N-H键可呈现正或负极性，并且因此，在可调溶剂和咔唑之间可形成以下络合物：



[0094] 杂原子络合物的先前描述仅为说明性的,并且并非旨在限制任何实施例的范围。关于其它有机杂原子化合物(例如有机含硫杂环化合物、有机含氮杂环化合物和有机金属化合物)的分离可发生类似的反应机理。

[0095] 用于从原油级分中除去或提取杂原子化合物的可调和可转换智能溶剂系统为无毒的、不可燃的、可再循环的、环境友好的、没有严重处置问题,并且不易引起原油级分的交叉污染。如将更详细地描述的,一旦从烃原料中除去杂原子化合物,就也可在任选地含有质子性共溶剂的非质子性溶剂系统中从所得杂原子化合物贫乏流中回收PAH。因为PAH和杂原子化合物两者通常可溶于非质子性溶剂系统,而杂原子化合物(但非PAH)可溶于包括二氧化碳的可调溶剂系统中,在根据实施例的提取系统中,首先从烃原料中除去杂原子化合物,然后除去PAH化合物。

[0096] 再次参考图2的提取系统200,其可在用于从烃原料中分离或提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例中实施,杂原子化合物提取系统210可被配置为图3中示意性所示的逐步HC提取系统301。根据实施例,图2的杂原子化合物提取系统210可被配置为图5中示意性所示的分离后HC提取系统502。逐步HC提取系统301和分离后HC提取系统502两者均包括多个提取容器(如320、320a、320b、320c),其中图4的提取容器320为一个说明性实施例。

[0097] 参考图3和图5,在逐步HC提取系统301中,使烃原料20经受对杂原子化合物的多次提取,其中每次提取根据杂原子化合物的极性除去杂原子化合物的一部分。在杂原子化合物的多次提取后,杂原子化合物贫乏流离开逐步HC提取系统301。在分离后HC提取系统502(图5中描绘)中,使烃原料20经受对基本上所有杂原子化合物的初始提取,如80%至100%、90%至100%、95%至100%、98%至100%,或98%至99%。在初始提取后,杂原子化合物贫乏流离开分离后HC提取系统502,并且使富含杂原子化合物的流20经受另外提取以根据杂原子化合物的极性除去杂原子化合物的一个或多个额外部分。

[0098] 无论是配置为逐步HC提取系统301(图3)还是分离后HC提取系统502(图5),根据实施例的杂原子化合物提取系统210(图2)包括至少一个提取容器320。图4中提供提取容器320的一个实施例。提取容器320包括提取容器主体400。可如通过底部喷嘴412将提取进料15引入到提取容器主体400的底部。在实施例中,提取进料15可包括在将提取进料15引入到提取容器主体400中之前形成的烃原料和可调溶剂的混合物。举例来说,如图3所示,烃原料20可在第一三通阀310a中与来自第一溶剂输入345a的可调溶剂混合以形成第一提取进料15a,然后将其引入到第一提取容器320a中。在实施例中,提取进料15可为烃原料,使得烃原料的混合物在提取容器主体400内产生。可调溶剂进料18可如通过顶部喷嘴414将可调溶剂引入到提取容器主体400的顶部。

[0099] 参考图4,在提取进料15进入提取容器主体400时,提取进料15中的烃的液滴和喷雾可向上流动,如通过喷雾推进和通过填充提取容器主体400的底部。来自可调溶剂进料18的可调溶剂的液滴和喷雾可在提取容器主体400中向下流动,如通过喷雾推进和重力。在实施例中,可定制提取进料15和可调溶剂,使得可调溶剂的密度大于提取进料15中的烃的密度。此密度差异可导致可调溶剂与提取进料15的组分接触并且穿过烃相。因此,在实施例中,提取进料15和可调溶剂在提取容器主体400内以逆流接触的方式进行,从而增加提取进料15和可调溶剂之间接触的滞留时间。提取容器主体400可任选地包括如挡板405或旋转混

合装置(未示出)的结构,以促进提取进料15的组分与可调溶剂的互混。

[0100] 在实施例中,来源于提取进料15的组分和可调溶剂的液滴可聚结以形成单独均相。在其中提取进料15的烃比可调溶剂更致密的实施例中,这些组分进入提取容器主体400的流动可逆转(即,可将提取进料15引入到提取容器主体400的顶部并且可将可调溶剂进料18引入到提取容器主体400的底部)。在提取进料15和可调溶剂之间的接触期间,有机杂原子化合物可例如通过与可调溶剂形成络合物而作为溶质吸引到可调溶剂的溶剂相中。因此,在提取进料15和可调溶剂相互作用一段时间后,可从提取容器主体400的中间提取杂原子化合物贫乏流17。变得富含有机杂原子化合物的可调溶剂可以富含杂原子化合物的流125形式从提取容器主体400的底部中除去。

[0101] 在提取进料15和可调溶剂在提取容器210中接触期间,可改变提取容器主体400内的压力和温度中的至少一个以将溶剂调节为具有吸引提取进料15中的极性最大的组分的离子。目标有机杂原子化合物,例如有机硫杂环化合物、有机氮杂环化合物和有机金属化合物,在分子结构中天然地具有极性。这些化合物的相对极性可变化。举例来说,与含硫杂环化合物或含氮杂环化合物相比,一些有机金属化合物可表现出较极性的行为(即,可具有较高极性)。为了说明杂环化合物的极性行为,考虑二苯并噻吩具有与其其它键合碳原子相比更正电性的硫原子。特别地,二苯并噻吩的离域电子可被吸入到其环结构内部,并且因此,硫原子的外壳也可朝向电子被吸入到内部。结果,与环附接的硫原子变为正电性并且为二苯并噻吩提供极性特性。

[0102] 再次参考图4,在提取进料15和可调溶剂在提取容器主体400中的接触期间,形成多个相,其实现将提取进料15分离成杂原子化合物贫乏流17和富含杂原子化合物的流125。特别地,滞留在提取容器本体400中的流体可被划分为四个相区410、420、430和440。每个相区通过在图4中由虚线表示的相边界415、425、435与一个或多个邻近相区分离。根据实施例,提取容器主体400的顶部可包含溶剂相410,其包括以下或基本上由以下组成:来自可调溶剂的超临界和亚临界二氧化碳。相边界415下方为贫乏相420,其可包括杂原子化合物和二氧化碳贫乏的烃。在实施例中,可从贫乏相420中提取从提取容器主体400提取的杂原子化合物贫乏流17。相边界425下方为混合相430,其可包括含水二氧化碳、水、氢离子、碳酸、烃和超临界二氧化碳的混合物。在提取容器的底部为富相440,其可包含含水二氧化碳、氢离子、水、碳酸和作为溶质的富含杂原子化合物的溶剂。从提取容器中提取的富含杂原子化合物的流125可从富相440中提取。

[0103] 提取容器主体400中的相的产生可受到提取容器主体400内的溶剂系统的压力的影响。举例来说,有机杂原子化合物和可调溶剂之间的络合物可通过溶剂系统中的压力增加或减少来驱动。不打算受理论束缚,据信可调溶剂上的压力增加促进 H_2CO_3 (水溶液)和 H^+ (水溶液)+ HCO_3^- (水溶液)之间的平衡偏移。此外,二氧化碳在水中的溶解度随着溶剂系统温度的升高而增加。然而,一旦在 HCO_3^- 和杂原子化合物之间形成络合物,就促进反应,由此 CO_2 在水中形成 H_2CO_3 (水溶液),其可离解成 H^+ (水溶液)+ HCO_3^- (水溶液)以维持 HCO_3^- (水溶液)的浓度。因此,在通过将一当量 H_2CO_3 (水溶液)离解成 H^+ (水溶液)+ HCO_3^- (水溶液)来形成络合物后立即建立平衡。因此,在实施例中,增加提取容器主体400中的压力促进一个 HCO_3^- (水溶液)离子与一个有机杂原子化合物分子之间的络合物的形成。类似地,压力的降低将在相反方向上驱动先前机制,并且将减少离子和有机杂原子化合物之间的络合物的形成或分解已

经存在于溶液中的任何络合物。因此,显而易见的是,有机杂原子化合物可从溶剂中喷射,或者可通过降低压力使其从溶剂中聚集或沉淀出来。

[0104] 施加在提取容器主体400中的压力可取决于所使用的可调溶剂和试图提取的目标有机杂原子化合物而变化。在实施例中,可变化压力以产生更多或更少的 HCO_3^- 以根据特定杂原子化合物的极性吸引特定有机杂原子化合物。在实施例中,在提取杂原子化合物期间提取容器主体500中的压力可为约2巴至约300巴,如约20巴至约275巴。在实施例中,收缩器中的压力可为约50巴至约250巴,如约75巴至约225巴。在其它实施例中,提取容器中的压力可为约100巴至约200巴。在其它实施例中,收缩器中的压力可为约125巴至约175巴。在其它实施例中,提取容器中的压力可为约2巴至约20巴,如约18巴。应当理解,先前的范围旨在包括所公开的端点之间的每个点,并且在本公开中设想在2巴和300巴之间的每个压力点。

[0105] 参考图2,提取容器210中的温度可根据所使用的可调溶剂和被提取的目标有机杂原子化合物而变化。在其中二氧化碳为可调溶剂的实施例中,提取容器210中的温度可大于或等于二氧化碳的临界温度,如比二氧化碳的临界温度高约 20°C 。在实施例中,提取容器210中的温度可比二氧化碳的临界温度高大于或等于约 40°C ,如比二氧化碳的临界温度高约 60°C 。在实施例中,提取容器210中的温度可小于或等于约 150°C ,如小于或等于约 80°C 。

[0106] 参考图3,在逐步HC提取系统301中,从烃原料20中顺序提取杂原子化合物的多个部分,并且在已经除去杂原子化合物的多个部分后将逐步HC提取系统301中出现的杂原子化合物贫乏流21转移至PAH提取系统240(图2)。在逐步HC提取系统301中,烃原料20可在第一三通阀310a中与来自第一溶剂输入345a的可调溶剂混合,例如,以形成引入到第一提取容器320a中的第一提取进料15a。第一提取容器120a可以与先前所述的图4的提取容器320相同的方式配置。烃原料20可含有原油或原油级分,特别是沸点范围为约 165°C 至约 430°C 的原油级分。烃原料20可含有高含量的杂原子化合物。取决于烃原料20中存在的杂原子化合物的类型,可将烃原料20的温度调整或维持到 25°C 至约 150°C 。

[0107] 第一富含杂原子化合物的流325a离开第一提取容器320a并且转移至第一喷射器容器330a。在第一喷射器容器330a中,可将含有杂原子化合物和可调溶剂的混合物的第一富含杂原子化合物的流325a减压或冷却,以使杂原子化合物离开溶液。当将第一喷射器容器330a减压时,可逆碳酸变得酸性较弱,因为碳酸恢复成含水 CO_2 并且从溶剂相中喷射杂原子化合物。在实施例中,可在喷射工艺期间连续或半连续地发生第一喷射器容器330a的减压。在实施例中,减压可在一系列不同的回收容器中分段进行,以便首先喷射极性最小的杂原子化合物,然后过滤或吸附杂原子化合物。

[0108] 杂原子化合物可以将转移至杂原子化合物分馏器240(参见图2)的第一杂原子化合物回收流350a形式转移出第一喷射器容器330a。在实施例中,第一杂原子化合物回收流350a可通过过滤第一喷射器容器330a中的杂原子化合物、将杂原子化合物吸附到吸附剂上,或通过使杂原子化合物在芳族溶剂中溶剂化来形成。第一喷射器容器330a中的可调溶剂组分如二氧化碳和水可以第一溶剂再循环流335a形式转移至第一溶剂再生器340a。然后,第一溶剂再生器340a可通过第一溶剂输入345a将可调溶剂进料回到烃原料20的额外部分。

[0109] 将第一杂原子化合物贫乏流17a从第一提取容器320a转移至第二三通阀310b以与来自第二溶剂输入345b的可调溶剂混合并且以第二提取进料15b形式转移至第二提取容器

320b。可将第二提取进料15b调整至或维持在约25℃至约150℃的温度。在第二提取容器320b中,从第二提取进料15b中除去杂原子化合物的额外部分。在实施例中,可选择第二提取容器320b中的条件以靶向与在第一提取容器320a中从第一提取进料15a中提取的杂原子化合物的极性程度相比,极性程度较低的杂原子化合物的提取。举例来说,第二提取容器320b的压力可维持在比用于在第一提取容器320a中进行提取的压力较高的水平下。类似于第一提取容器320a中的第一提取工艺,将第二富含杂原子化合物的流325b从第二提取容器320b转移至第二喷射器容器330b。将第二喷射器容器330b减压。当将第二喷射器容器330b减压时,可逆碳酸变得酸性较弱,因为碳酸恢复成含水CO₂并且从溶剂相中喷射杂原子化合物。在实施例中,可在喷射工艺期间连续或半连续地发生第二喷射器容器330b的减压。在实施例中,减压可在一系列不同的回收容器中分段进行,以便首先喷射极性最小的杂原子化合物,然后过滤或吸附杂原子化合物。

[0110] 可将第二杂原子化合物回收流350b转移至杂原子化合物分馏器240(参见图2),并且可将第二喷射器容器330b中的可调溶剂的组分以第二溶剂再循环流335b形式转移至第二溶剂再生器340b。在实施例中,第二杂原子化合物回收流350b可通过过滤第二喷射器容器330b中的杂原子化合物、将杂原子化合物吸附到吸附剂上,或通过使杂原子化合物在芳族溶剂中溶剂化来形成。然后,第二溶剂再生器340b可通过第二溶剂输入345b将可调溶剂进料回到第一杂原子化合物贫乏流17a的额外部分。

[0111] 将第二杂原子化合物贫乏流17b从第二提取容器320b转移至第三三通阀310c以与来自第三溶剂输入345c的可调溶剂混合并且以第三提取进料15c形式转移至第三提取容器320c。可将第三提取进料15c调整至或维持在约25℃至约150℃的温度。在第三提取容器320c中,从第三提取进料15c中除去杂原子化合物的额外部分。在实施例中,可选择第三提取容器320c中的条件以靶向与在第一提取容器320a中从第一提取进料15a中和在第二提取容器320b中从第二提取进料15b中提取的杂原子化合物的极性程度相比,极性程度较低的杂原子化合物的提取。举例来说,第三提取容器320c可维持在比用于在第一提取容器320a和第二提取容器320b中进行提取的压力更大的压力。类似于第一提取容器320a中的第一提取工艺,将第三富含杂原子化合物的流325c从第三提取容器320c转移至第三喷射器容器330c。将第三喷射器容器330c减压。当将第三喷射器容器330c减压时,可逆碳酸变得酸性较弱,因为碳酸恢复成含水CO₂并且从溶剂相中喷射杂原子化合物。在实施例中,可在喷射工艺期间连续或半连续地发生第三喷射器容器330c的减压。在实施例中,减压可在一系列不同的回收容器中分段进行,以便首先喷射极性最小的杂原子化合物,然后过滤或吸附杂原子化合物。

[0112] 可将第三杂原子化合物回收流350c转移至杂原子化合物分馏器240(参见图2),并且可将第三喷射器容器330c中的可调溶剂的组分以第三溶剂再循环流335c形式转移至第三溶剂再生器340c。在实施例中,第三杂原子化合物回收流350c可通过过滤第三喷射器容器330c中的杂原子化合物、将杂原子化合物吸附到吸附剂上,或通过使杂原子化合物在芳族溶剂中溶剂化来形成。然后,第三溶剂再生器340c可通过第三溶剂输入345c将可调溶剂进料回到第二杂原子化合物贫乏流17b的额外部分。

[0113] 在非限制性说明性实施例中,第一提取容器320a可在2巴至300巴的压力P₁下操作,以便靶向具有相对高极性的杂原子化合物。第二提取容器320b可在2巴至300巴的压力

P_2 下操作,其中 $P_2 > P_1$,以便靶向与在第一提取容器320a中提取的杂原子化合物的极性相比,极性较低的杂原子化合物。第三提取容器320c可在2巴至300巴的压力 P_3 下操作,其中 $P_3 > P_2 > P_1$,以便靶向最初烃原料中具有最低极性的杂原子化合物。

[0114] 从第三提取容器320c,杂原子化合物贫乏流30以富含烃原料20中存在的多核芳烃,但是全部或相当大部分(如80%、90%、95%、99%或99.9%)的杂原子化合物已经从其中除去的基本上烃相形式出现。应当理解,尽管逐步HC提取系统301在图2中已经说明为仅包括三个提取容器,即第一提取容器320a、第二提取容器320b和第三提取容器320c,但可采用更多或更少的提取容器。举例来说,取决于预期逐步提取系统的成本效率,逐步HC提取系统301可仅包括两个提取容器或可包括四个、五个、十个、二十个或多于二十个提取容器。特别地,如果靶向许多类别的杂原子化合物,其所有均因可定量极性程度而变化,那么多于三个提取容器可为有利的,使得提取容器中的可调溶剂的条件可精确地定制以在各个别提取容器中提取类别中的一个。

[0115] 参考图5,分离后HC提取系统502为图3的逐步HC提取系统301的变型,其中在分离后HC提取系统502中,使烃原料20经受对烃原料20中存在的基本上所有杂原子化合物的初始提取。在分离后HC提取系统502中,烃原料20可在三通阀310中与来自溶剂输入345的可调溶剂混合,并且以提取进料15形式转移至提取容器320。可调整提取容器320中的压力和温度条件以调节可调溶剂,使得提取进料15中的基本上所有杂原子化合物在以富含杂原子化合物的流21形式离开提取容器320的水相中溶剂化,而提取流的PAH组分保留在以杂原子化合物贫乏流22形式离开提取容器320的有机相中。可将杂原子化合物贫乏流30从提取容器320转移至PAH提取系统(参见图2)。富含杂原子化合物的流20在于第一三通阀310a中与来自第一溶剂输入345a的可调溶剂混合以形成第一提取进料15a后可转移至第一提取容器320a。

[0116] 在图5所示的实施例中,与逐步HC提取系统301中不同,几乎不含PAH的第一提取进料15a可在第一提取容器320a、第二提取容器320b和第三提取容器320c中经受对杂原子化合物的多次提取。将来自提取容器320a、320b、320c的富含杂原子化合物的流325a、325b、325c转移至相应的喷射器容器330a、330b、330c,将杂原子化合物回收流350a、350b、350c从所述喷射器容器中的每一个转移至杂原子化合物分馏器240(参见图2)。可将溶剂再循环流335a、335b、335c从喷射器容器330a、330b、330c转移至溶剂再生器340a、340b、340c,以通过溶剂输入345a、345b、345c和三通阀310a、310b、310c再引回到提取容器320a、320b、320c中。

[0117] 与图3的逐步HC提取系统301一样,应当理解,图5的分离后HC提取系统502说明为仅包括三个提取容器,即第一提取容器320a、第二提取容器320b和第三提取容器320c,可采用更多或更少的提取容器。举例来说,取决于预期逐步提取系统的成本效率,分离后HC提取系统502可仅包括两个提取容器或可包括四个、五个、十个、二十个或多于二十个提取容器。特别地,如果靶向均因可定量极性程度而异的许多类别的杂原子化合物,那么多于三个提取容器可为有利的,使得提取容器中的可调溶剂的条件可精确地定制以在各个别提取容器中提取所述类别中的一个。

[0118] 参见图2和6,现在将描述提取系统200的杂原子化合物分馏器240。在用于从烃流中回收杂原子化合物和PAH的方法中,来自杂原子化合物提取系统600的杂原子化合物回收流350可与HC溶剂流635中所含有的HC-提取溶剂系统在三通阀610或其它合适的装置中混

合以形成HC分馏流355。HC-提取溶剂系统可包括杂原子化合物回收流350中的杂原子化合物可溶于其中的任何溶剂,特别是最有利于分离工艺(如分馏)的溶剂。在实施例中,HC-提取溶剂系统可包括芳族溶剂、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)或其组合。

[0119] 可将HC分馏流355引入到其中HC分馏流355经历分离工艺的分馏容器620中。在实施例中,分离工艺取决于HC分馏流355中各种杂原子化合物组分的沸点变化。举例来说,分离工艺可包括分馏。分离工艺将包括杂原子化合物混合物的HC分馏流355分离成多个杂原子化合物溶质级分650a、650b、650c、650d、650e。多个杂原子化合物溶质级分650a、650b、650c、650d、650e可通过任何化学上合适的技术以相应的杂原子化合物回收率601a、601b、601c、601d、601e回收。在实施例中,杂原子化合物溶质级分650a、650b、650c、650d、650e各自可含有特定分子结构的非常纯的杂原子化合物。可将溶剂再循环流625引导至溶剂再生器630,以通过HC溶剂流635再引入到分馏容器620中。

[0120] 参见图2和6,用于从烃原料20中回收有机杂原子化合物和PAH的方法可包括将杂原子化合物贫乏流21从杂原子化合物提取系统200,或更具体地,从杂原子化合物提取系统200的提取容器240转移至PAH提取系统700,或更具体地,转移至PAH提取系统700的PAH提取器720。在实施例中,PAH提取器720为其中杂原子化合物贫乏流21与从杂原子化合物贫乏流21中提取PAH化合物的第二溶剂系统组合的容器。第二溶剂系统可在与PAH溶剂输入525流体连通的三通阀710中与杂原子化合物贫乏流21混合,例如,以形成引入到PAH提取器720中的PAH提取进料35。第二溶剂系统可包括至少一种选自例如芳族溶剂、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)或其组合的非质子性溶剂。在实施例中,第二溶剂可另外包括质子性共溶剂,例如水或乙酸。

[0121] 在PAH提取器720中,在约3分钟至约2小时的足够滞留时间后,例如,发生杂原子化合物贫乏流21的组分的相分离,以产生基本上不含PAH的PAH贫乏相和PAH化合物在溶剂中的混合物的富含PAH的相。PAH贫乏相可以萃余物流40形式转移至萃余物回收容器703以用于额外加工,例如加氢处理。可将富含PAH的相以PAH回收流750形式转移至包括PAH分馏容器810的PAH分馏器800。因此,可将PAH回收流750引入到PAH其中PAH回收流750经历分离工艺的分馏容器810中。在一个实施例中,分离工艺取决于PAH回收流750中各种PAH组分的沸点变化。举例来说,分离工艺可包括分馏。分离工艺将PAH回收流750(其包括PAH化合物的混合物)分离成多个PAH溶质级分850a、850b、850c、850d、850e。多种PAH溶质级分850a、850b、850c、850d、850e可通过任何化学上合适的技术以相应的PAH-化合物回收率602a、602b、602c、602d、602e回收。在实施例中,PAH溶质级分850a、850b、850c、850d、850e各自可含有特定分子结构的非常纯的PAH化合物。可将溶剂再循环流815引导至溶剂再生器820,以通过例如PAH溶剂输入825再引入到PAH提取系统700。在实施例中,PAH溶质级分850a、850b、850c、850d、850e包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:任何残余溶剂中的2-4环PAH、3-4环PAH或2-5环PAH。

[0122] 已经描述用于生产烃萃余物的方法,以及用于从烃原料中分离或提取有机杂原子化合物和多核芳烃的方法的实施例。这些方法通常可描述为“非常规精炼”工艺,因为它们连续分离工艺中从原油和原油级分中选择性地除去一些顽固的杂原子化合物和2-4环PAH、3-4环PAH或2-5环PAH,以消除当与常规石油精炼工艺相结合时在原油级分的氢加工期间的大量问题。此外,除去2-4环PAH、3-4环PAH或2-5环PAH还可减轻运输燃料的微粒排放问

题。

[0123] 通过先前描述的方法提取的杂原子化合物和PAH化合物存在于较重原油中,并且在氢加工操作期间也被视为公害。在氢加工期间,化合物促使昂贵催化剂的失活,并且还需要在较高温度下和在较高氢气压力下进行加工。此外,未反应的剩余PAH为颗粒形成的前驱体并且促使污染。在现有的精炼厂配置中,这些杂环分子的转化产生元素硫,这在成本和处置方面为环境关注点。另一方面,在氢加工前除去杂原子化合物和PAH化合物实际上消除对高强度氢加工的需要并且减少硫处置成本、相关环境污染和降低的资本投资。

[0124] 从原油级分中除去杂原子化合物和PAH可改善精炼厂中的氢加工操作的动力学和成本。有利地,来自原油级分的提取化合物可用作精细化学品、生物化学品、药物以及用于有机太阳能电池、有机电子材料和光伏太阳能储存的材料的原料。因此,这些材料的提取和回收可潜在地开辟新的业务线,例如作为用于生产新一代生物化学原料、用于有机半导体、光电子装置和有机太阳能电池的化学品的原料。

[0125] 以下提供实施例的各个方面。

[0126] 第一方面包括一种从烃原料中提取1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的方法,所述方法包含:提供含有包含1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的原油级分的烃原料;确定所述烃原料的A/R比和沥青质浓度;基于所述A/R比和沥青质浓度的所述确定处理所述烃原料,以形成包含沸点范围大于360°C的级分的可处理的烃原料;在裂化器中使所述可处理的烃原料裂化以形成包含沸点范围为165°C至470°C的级分的经过处理的烃原料;将所述经过处理的烃原料分馏成沸点范围小于165°C的第一分馏流、沸点范围为165°C至470°C的第二分馏流,和沸点范围大于470°C的第三分馏流;用包含由加压二氧化碳和水形成的离子液体的水性溶剂从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物的至少一个目标部分;在已经从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物的所有目标部分后,将含有所述2-5环多核芳烃的1-4环杂环化合物贫乏流转移至PAH提取器;和用包含非质子性溶剂的溶剂系统在所述PAH提取器中从杂原子贫乏流中提取所述2-5环多核芳烃。

[0127] 第二方面包括根据第一方面所述的方法,其中所述经过处理的烃原料包含大于90重量%的沸点范围小于470°C的级分。

[0128] 第三方面包括根据第一方面所述的方法,其中所述烃原料包含重质原油级分、中质原油级分以及其混合物中的至少一种。

[0129] 第四方面包括根据第一方面所述的方法,其中裂化步骤包含热裂化、蒸汽裂化或催化裂化。

[0130] 第五方面包括根据第一方面所述的方法,其中所述裂化步骤包含用沸石催化剂催化裂化。

[0131] 第六方面包括根据第一方面所述的方法,其中:确定所述烃原料的A/R比为0.5:1至1.5:1,并且沥青质浓度为2.0wt%至15.0wt%;和处理所述烃原料包含:在真空分馏器中使所述烃原料分馏以形成具有沸点范围为360°C至470°C的级分的第一烃流和具有沸点范围大于470°C的级分的第二烃流;在溶剂脱沥青器中使所述第二烃流脱沥青以形成脱沥青油流和沥青级分;和在温和加氢裂化器中使所述脱沥青油流加氢裂化以形成所述可处理的烃原料。

[0132] 第七方面包括根据第六方面所述的方法,其中加氢裂化步骤在4MPa至16MPa的压

力和330℃至440℃的温度下进行。

[0133] 第八方面包括根据第一方面所述的方法,其中:确定所述烃原料的A/R比为0:1至0.5:1,并且沥青质浓度为0.0wt%至2.0wt%;和处理所述烃原料包含在分馏器中使所述烃原料分馏以形成具有沸点范围大于360℃的级分的所述可处理的烃流和具有沸点范围小于360℃的级分的第二烃流。

[0134] 第九方面包括根据第一方面所述的方法,其中:确定所述烃原料的A/R比为0:1至0.5:1,并且沥青质浓度为0.0wt%至2.0wt%;和处理所述烃原料包含使所述烃原料分馏以形成具有沸点范围小于360℃的级分的第一分馏流和具有沸点范围大于或等于360℃的级分的所述可处理的原料。

[0135] 第十方面包括根据第一方面所述的方法,其中从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物中的至少一个目标部分包含:在于第一压力下操作的第一提取容器中提取具有第一极性的所述1-4环杂环化合物的第一目标部分;在提取所述第一部分后,在第二提取容器中提取所述1-4环杂环化合物的第二目标部分,所述第二提取容器在大于所述第一压力的第二压力下操作,所述杂原子化合物的所述第二部分具有低于所述第一极性的第二极性;和在提取所述1-4环杂环化合物的所述第二部分后,在第三提取容器中提取所述1-4环杂环化合物的第三目标部分,所述第三提取容器在大于所述第一压力和所述第二压力的第三压力下操作,所述1-4环杂环化合物的所述第三部分具有低于所述第二极性的第三极性。

[0136] 第十一方面包括根据第一方面所述的方法,其中所述1-4环杂环化合物的每个目标部分从所述第二分馏流中的所述提取包含:单独地或作为混合物向提取容器中进料:所述第二分馏流;和所述水性溶剂,由此在所述提取容器中所述第二分馏流与所述水性溶剂的组合形成提取混合物;将所述水性溶剂调节为与所述提取混合物中的所述1-4环杂环化合物的所述目标部分选择性地形成溶剂络合物,由此将所述提取混合物至少分离成富含1-4环杂环化合物的相和1-4环杂环化合物贫乏相,所述富含1-4环杂环化合物的相含有所述溶剂络合物;以1-4环杂环化合物贫乏流形式从所述提取容器中除去所述1-4环杂环化合物贫乏相;以富含1-4环杂环化合物的流形式从所述提取容器中除去所述富含1-4环杂环化合物的相;和任选地以来源于所述烃原料的进料流形式将所述1-4环杂环化合物贫乏流从所述提取容器转移至额外提取容器,用于从所述进料流中提取杂原子化合物的额外目标部分。

[0137] 第十二方面包括根据第十一方面所述的方法,其中:调节所述水性溶剂系统包含在所述提取容器中确定所述提取混合物的提取压力和提取温度,所述提取压力和提取温度一起将所述水性溶剂调节为与所述1-4环杂环化合物的所述目标部分选择性地形成溶剂络合物;所述提取压力为2bar至300bar;和所述提取混合物的所述提取温度为高于二氧化碳的临界温度至150℃。

[0138] 第十三方面包括根据第一方面所述的方法,其中提取所述2-5环多核芳烃包含:在所述PAH提取器中组合所述1-4环杂环化合物贫乏相与所述溶剂系统,由此将所述1-4环杂环化合物贫乏相分离成富含PAH的相和PAH贫乏相,所述富含PAH的相包含多核芳烃混合物;以PAH回收流形式从所述PAH提取器中除去所述富含PAH的相;和以贫乏萃余物形式从所述PAH提取器中除去所述PAH贫乏相。

[0139] 第十四方面包括根据第十三方面所述的方法,其另外包含:将所述PAH回收流转移

至PAH分馏器；在所述PAH分馏器中将所述PAH回收流中的所述多核芳烃混合物分离成多个PAH溶质级分；和从所述PAH溶质级分中回收多核芳烃。

[0140] 第十五方面包括根据第一方面所述的方法，其中：所述杂原子化合物包含吡咯、吡啶、喹啉、咪唑、吡唑、四苯基卟啉镍、氧钒基四苯基卟啉、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、7,8,9,10-四氢-苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩或其组合；和所述2-4环多核芳烃包含苯并蒽、蒽、蒽、苊、菲、并四苯或其组合。

[0141] 第十六方面包括一种从烃原料中提取1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃的方法，所述方法包含：提供包含A/R比为0:1至0.5:1并且沥青质浓度为0.0wt%至2wt%的烃原料，含有原油级分的所述烃原料包含1-4环杂环化合物和2-5环多核芳烃；在裂化器中使烃原料裂化以形成包含沸点范围为165°C至470°C的级分的经过处理的烃原料；将所述经过处理的烃原料分馏成沸点范围小于165°C的第一分馏流、沸点范围为165°C至470°C的第二分馏流，和沸点范围大于470°C的第三分馏流；用包含由加压二氧化碳和水形成的离子液体的水性溶剂从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物的至少一个目标部分；在已经从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物的所有目标部分后，将含有所述2-5环多核芳烃的1-4环杂环化合物贫乏流转移至PAH提取器；和用包含非质子性溶剂的溶剂系统在所述PAH提取器中从杂原子贫乏流中提取所述2-5环多核芳烃。

[0142] 第十七方面包括根据第十六方面所述的方法，其中所述经过处理的烃原料包含大于90重量%的沸点范围小于470°C的级分。

[0143] 第十八方面包括根据第十六方面所述的方法，其中裂化步骤包含热裂化、蒸汽裂化或催化裂化。

[0144] 第十九方面包括根据第十六方面所述的方法，其中从所述第二分馏流中提取所述1-4环杂环化合物中的至少一个目标部分包含：在于第一压力下操作的第一提取容器中提取具有第一极性的所述1-4环杂环化合物的第一目标部分；在提取所述第一部分后，在第二提取容器中提取所述1-4环杂环化合物的第二目标部分，所述第二提取容器在大于所述第一压力的第二压力下操作，所述杂原子化合物的所述第二部分具有低于所述第一极性的第二极性；和在提取所述1-4环杂环化合物的所述第二部分后，在第三提取容器中提取所述1-4环杂环化合物的第三目标部分，所述第三提取容器在大于所述第一压力和所述第二压力的第三压力下操作，所述1-4环杂环化合物的所述第三部分具有低于所述第二极性的较低的第三极性。

[0145] 第二十方面包括根据第一方面所述的方法，其中提取所述2-5环多核芳烃包含：在所述PAH提取器中组合所述1-4环杂环化合物贫乏相与所述溶剂系统，由此将所述1-4环杂环化合物贫乏相分离成富含PAH的相和PAH贫乏相，所述富含PAH的相包含多核芳烃混合物；以PAH回收流形式从所述PAH提取器中除去所述富含PAH的相；和以贫乏萃余物形式从所述PAH提取器中除去所述PAH贫乏相。

[0146] 对于本领域技术人员来说显而易见的是，在不脱离所要求主题的精神和范围的情况下，可对本公开中描述的实施例进行各种修改和变化。因此，本说明书旨在覆盖本说明书中描述的各种实施例的修改和变化，只要这类修改和变化落入所附权利要求以及其等同物的范围内。

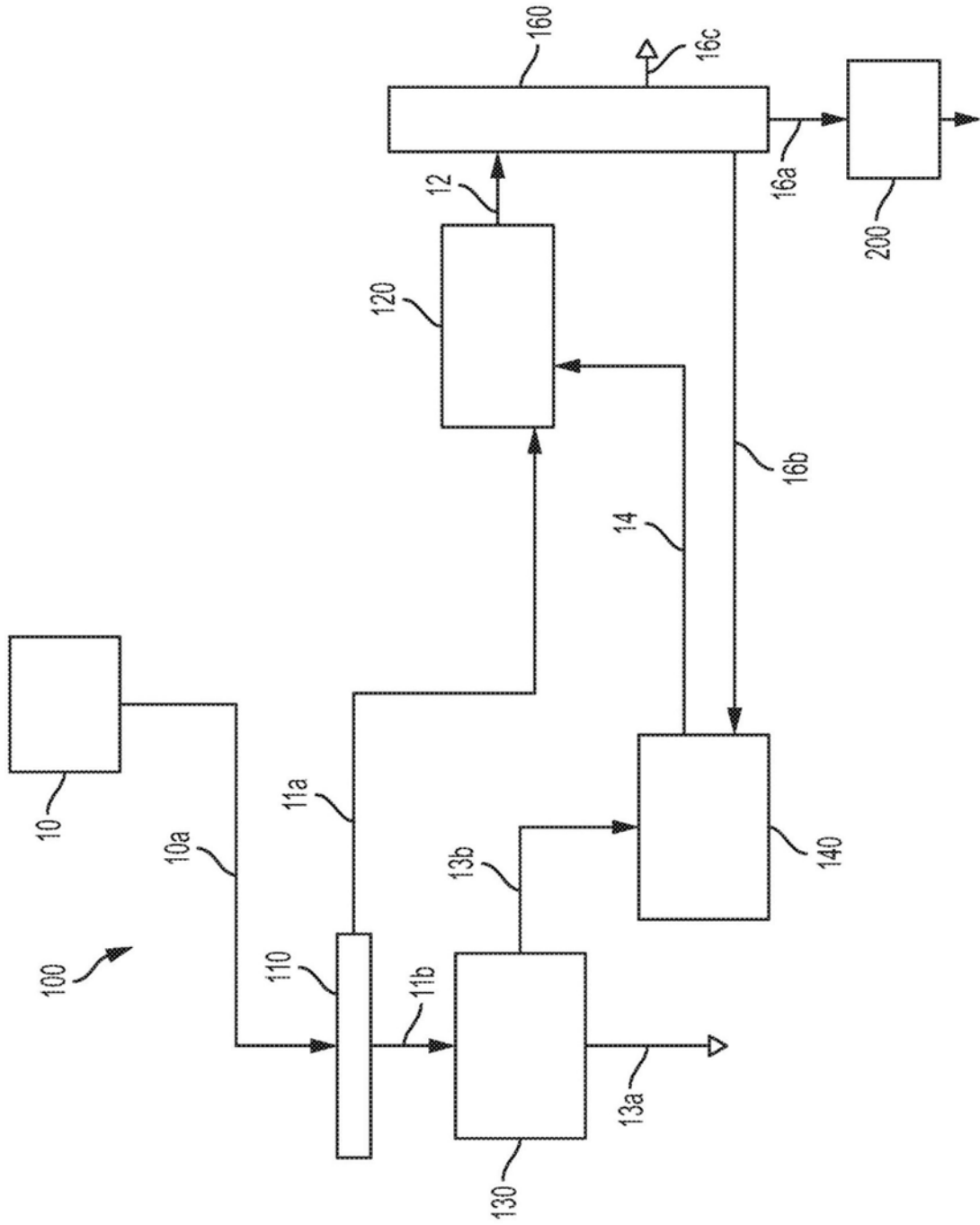


图1A

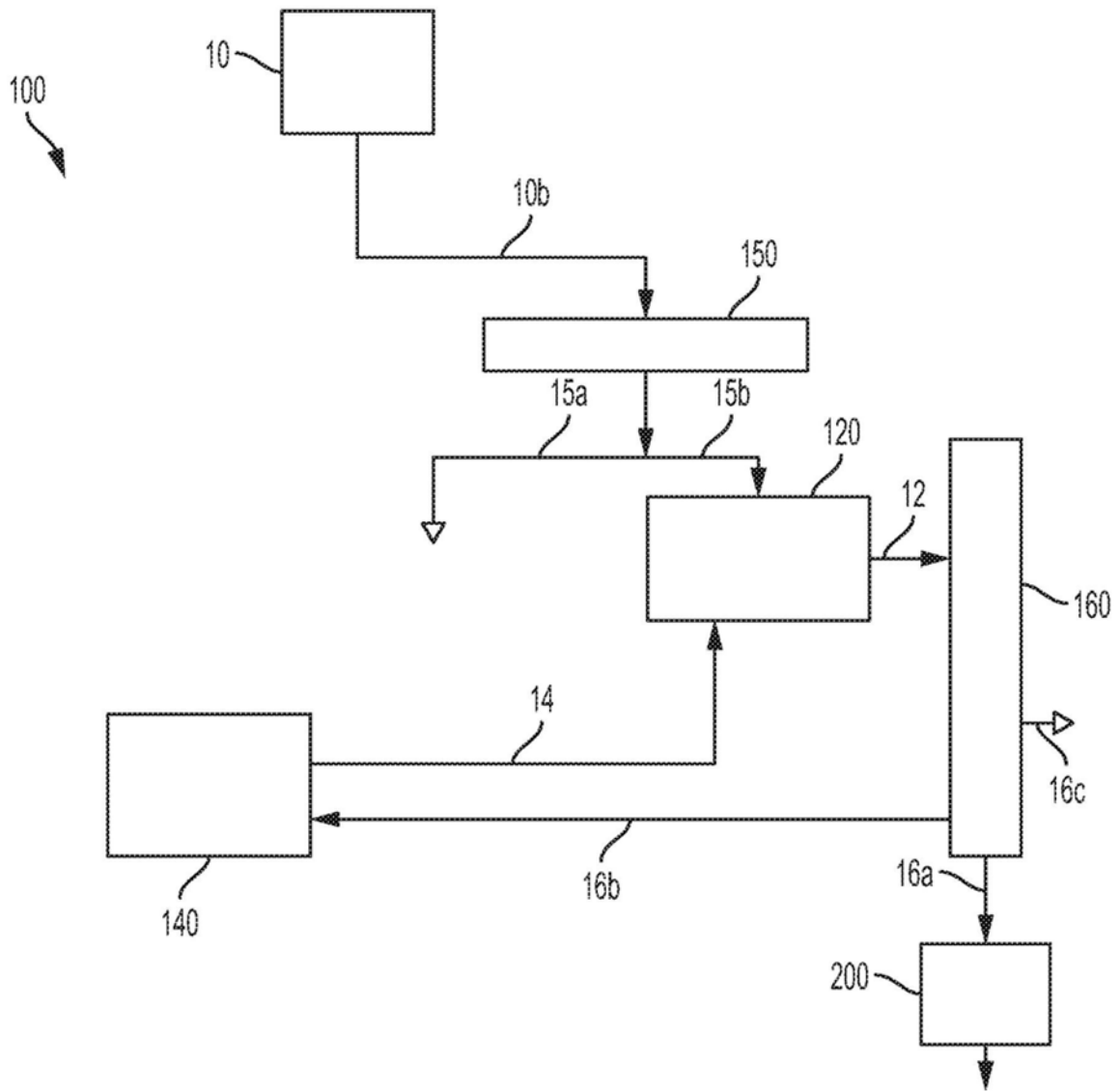


图1B

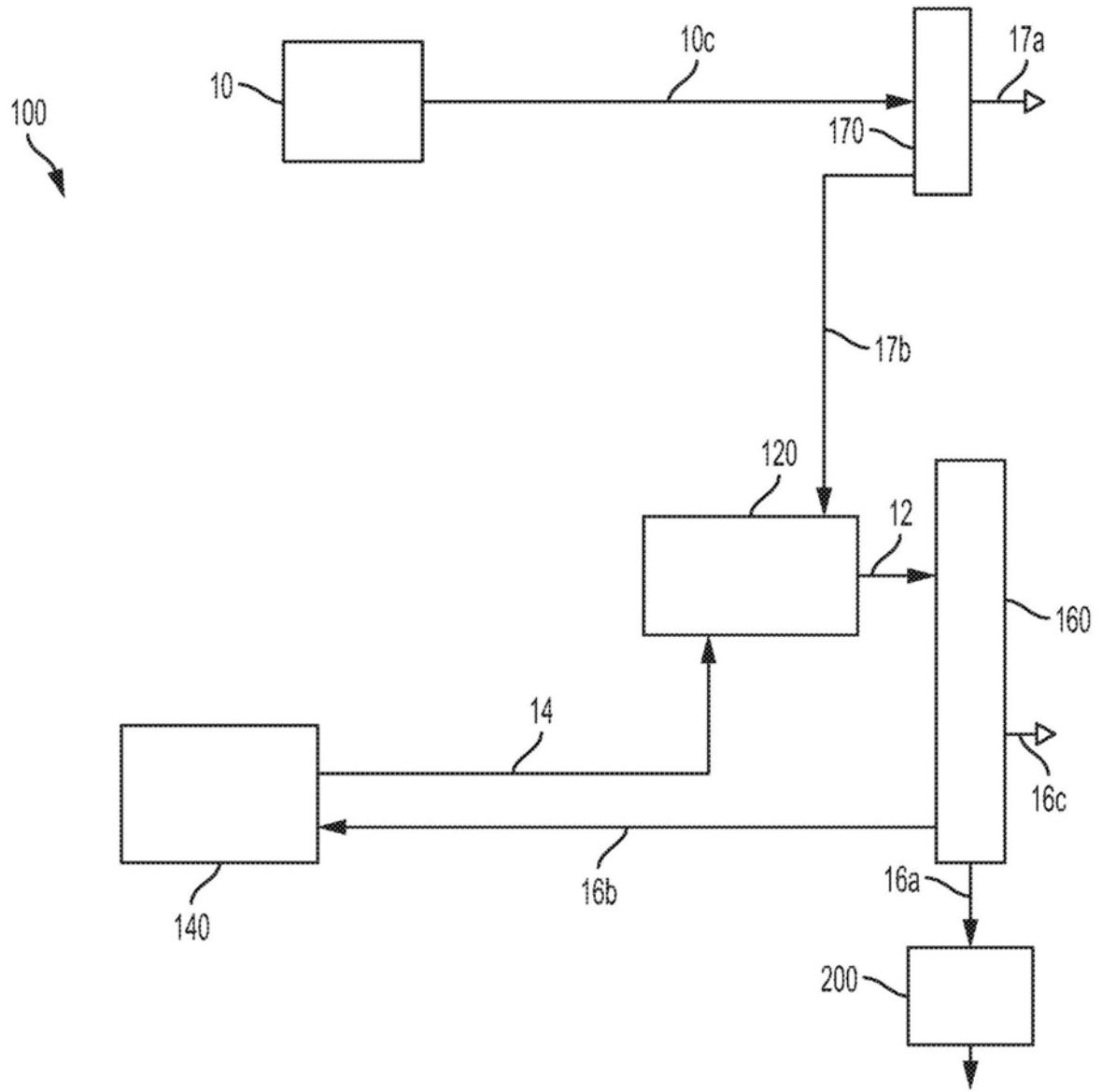


图1C

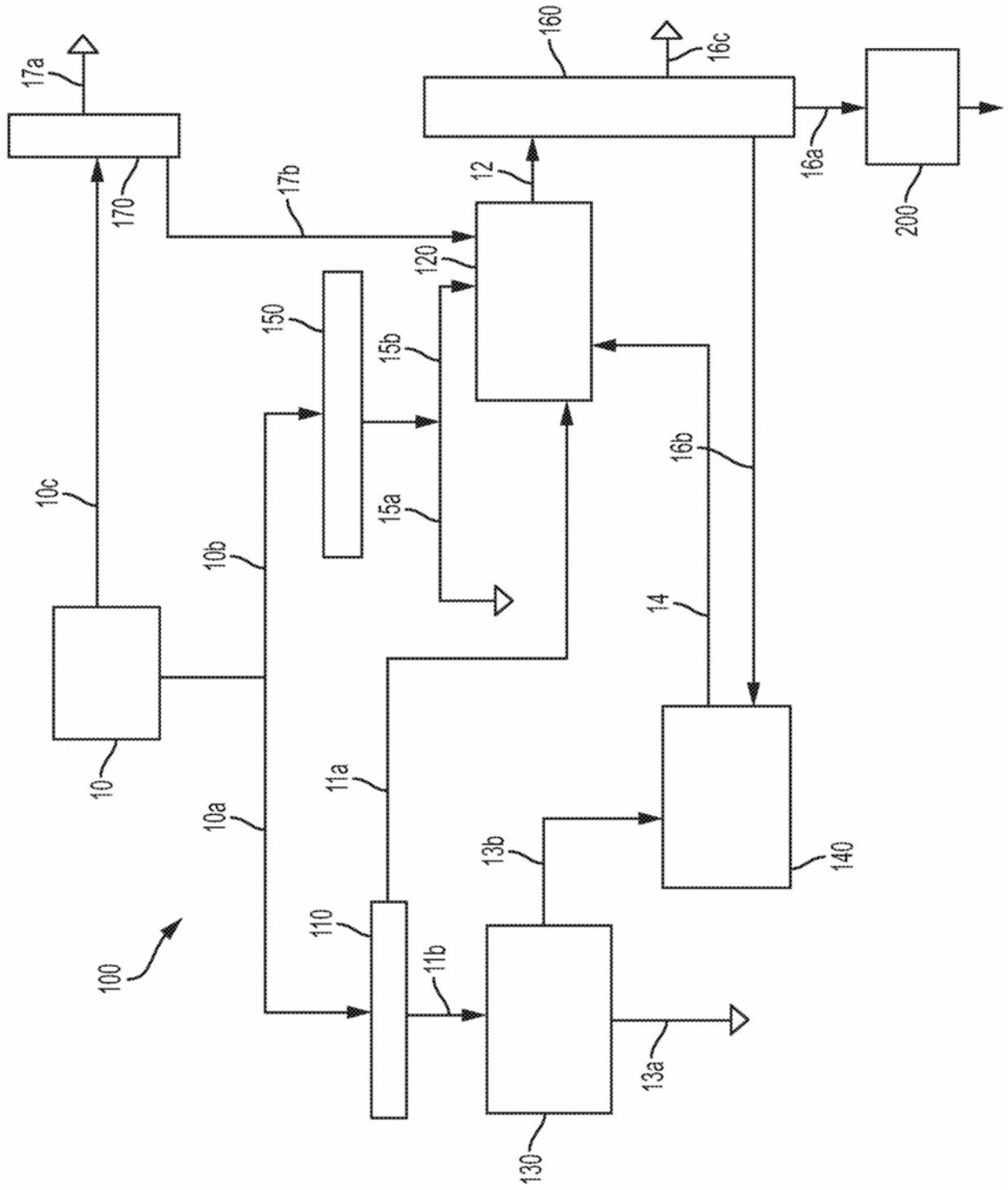


图1D

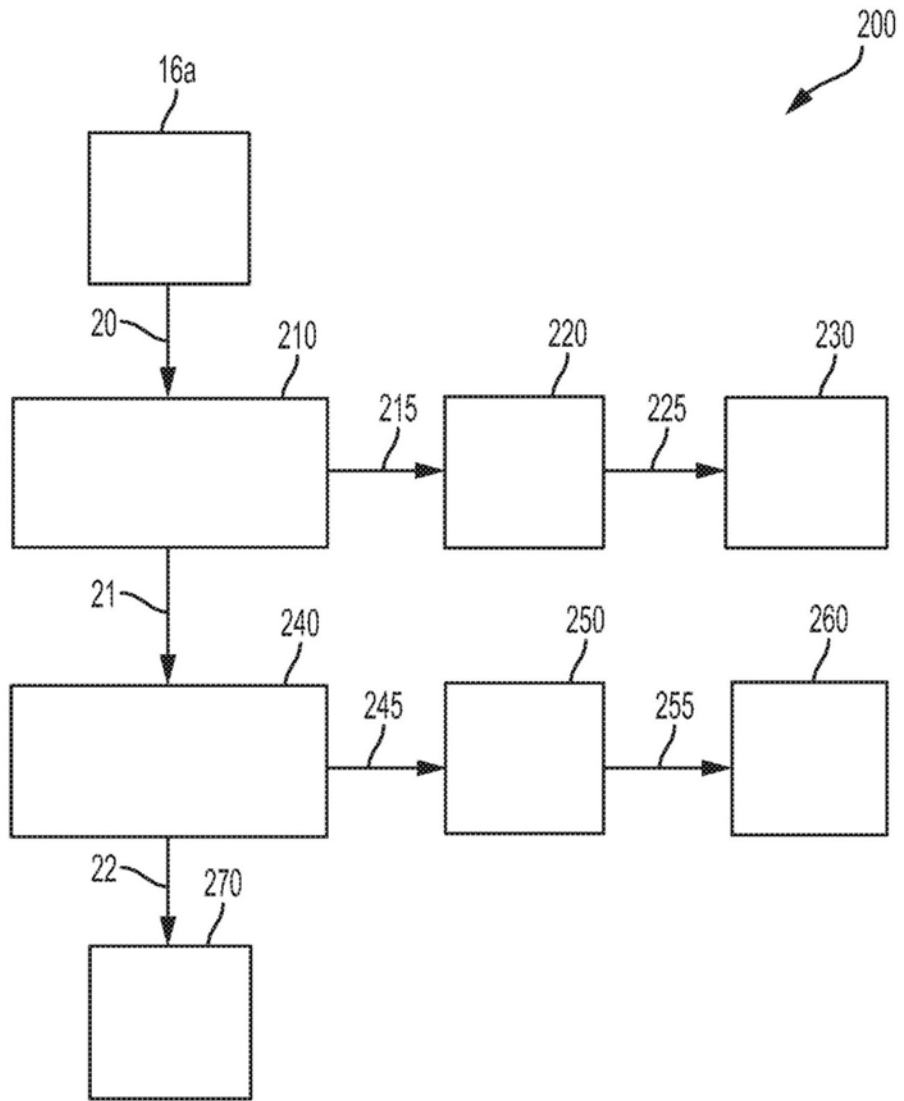


图2

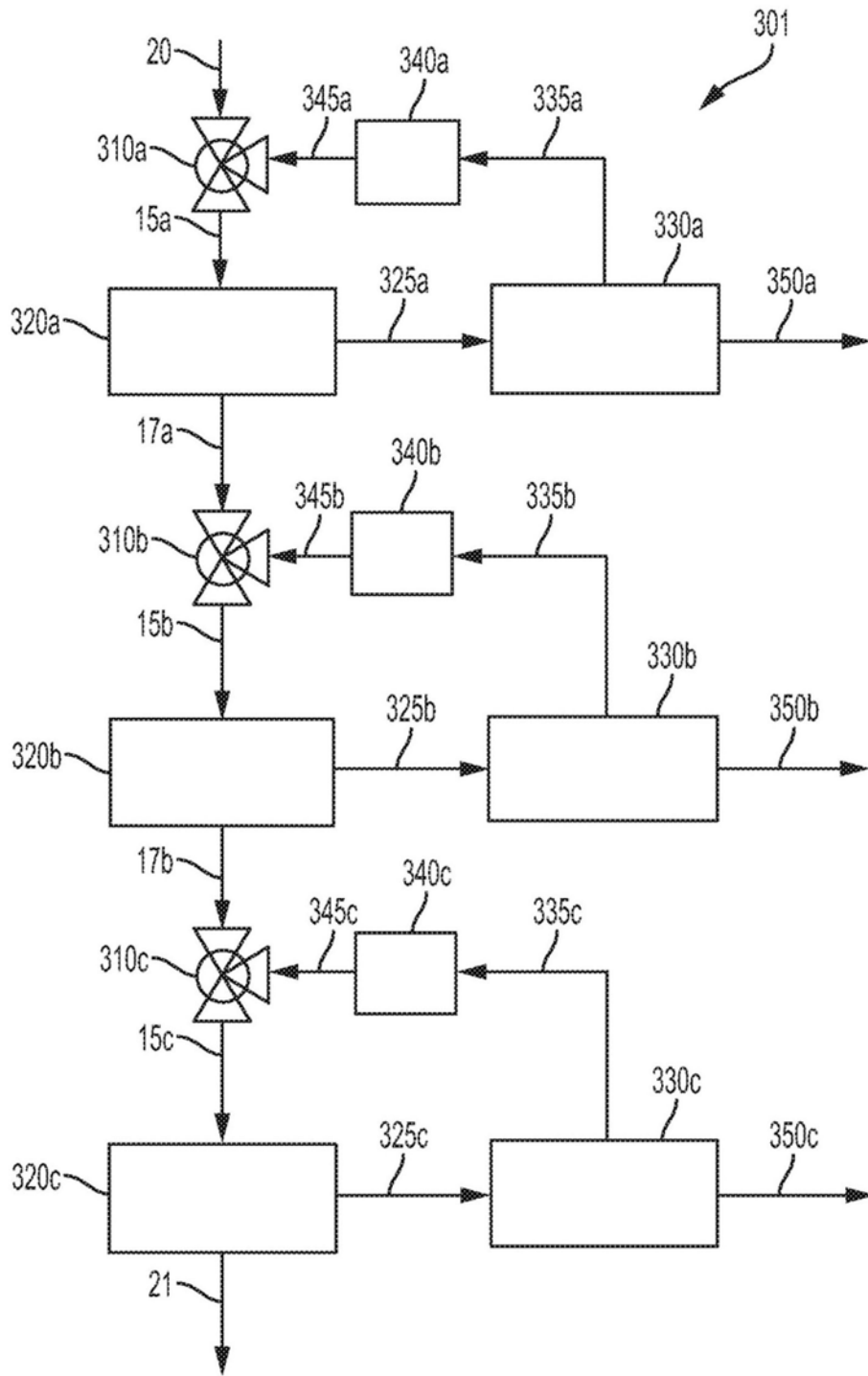


图3

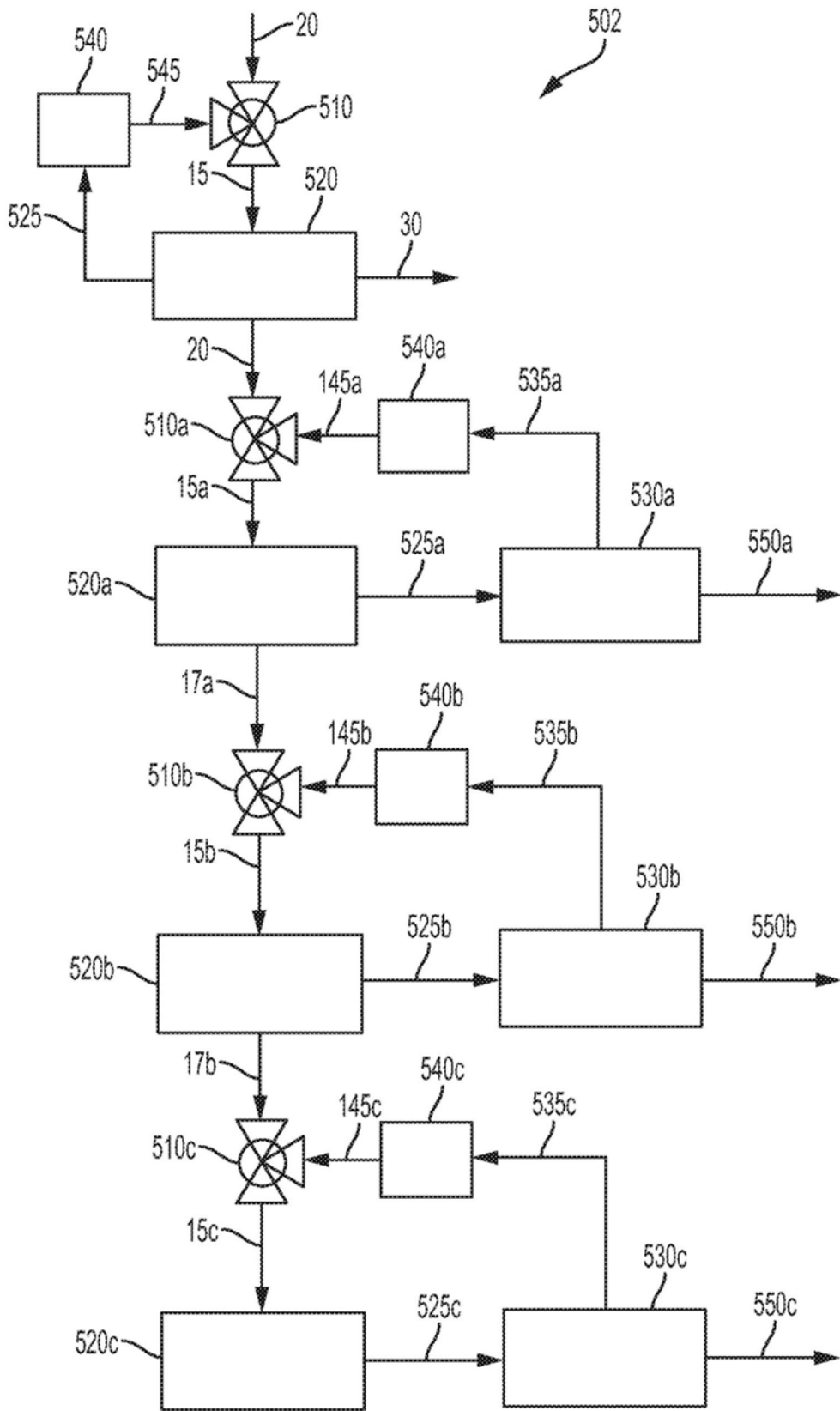


图5

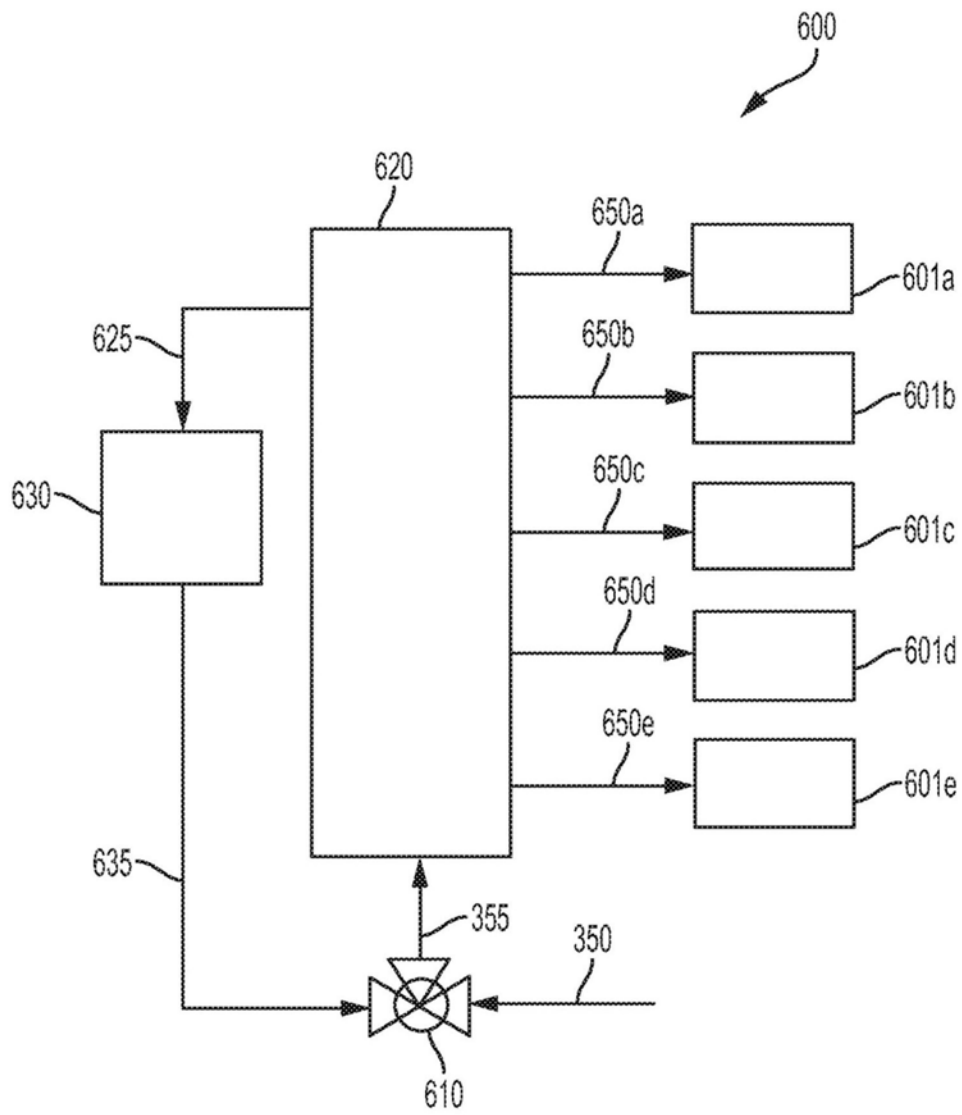


图6

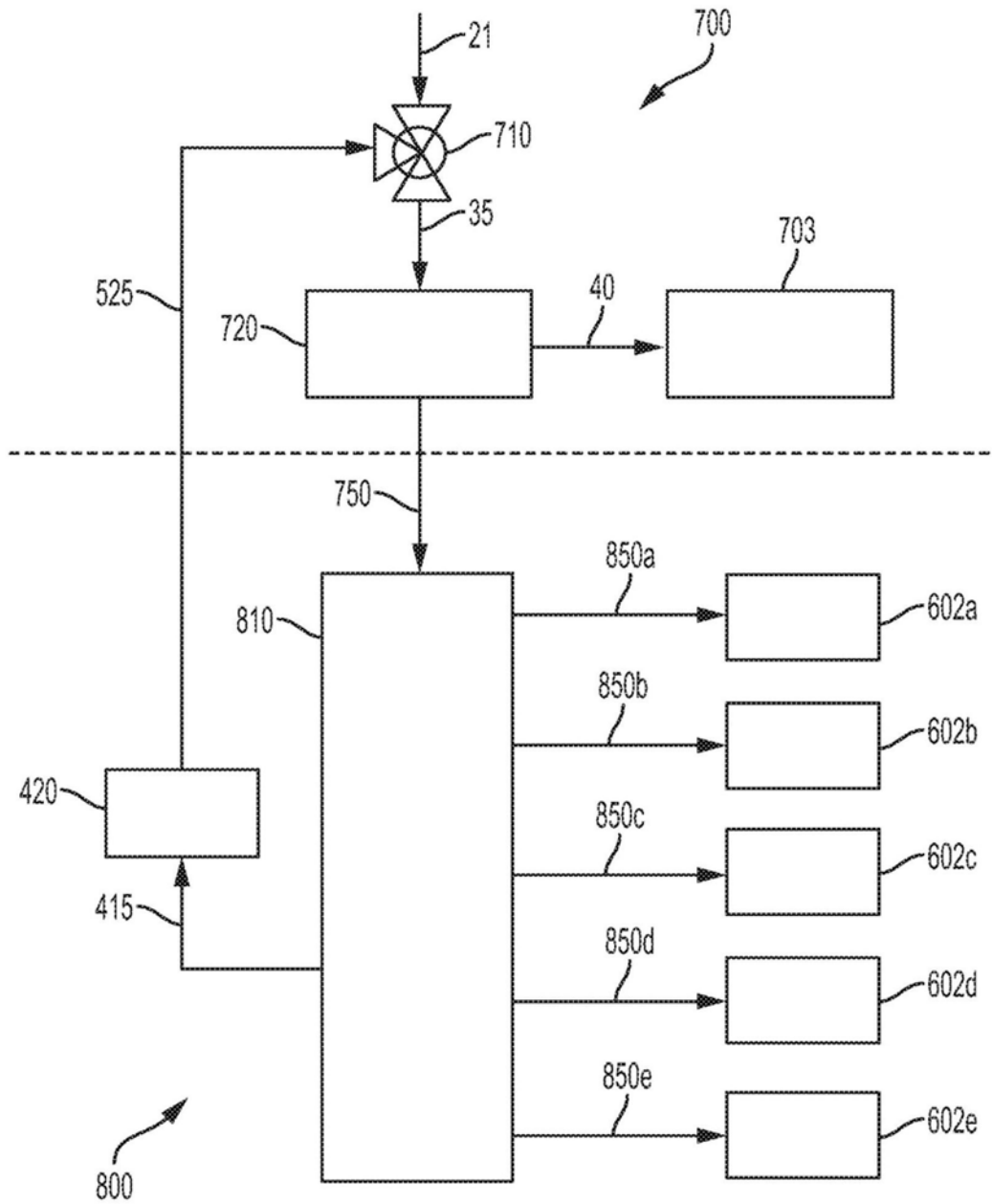


图7