



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101469276 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200710308071. 8

(22) 申请日 2007. 12. 26

(73) 专利权人 聂通元

地址 315040 浙江省宁波市(高新技术产业
开发区)江南路 1558 号 9018 室宁波中
一石化科技有限公司

专利权人 王铭

(72) 发明人 聂通元 王铭

(74) 专利代理机构 宁波诚源专利事务有限公
司 33102

代理人 袁忠卫

(51) Int. Cl.

C10G 19/02(2006. 01)

C10G 19/08(2006. 01)

B01D 17/025(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 200957308 Y, 2007. 10. 10, 说明书摘要.

CN 1465668 A, 2004. 01. 07, 说明书实施例

1.

CN 1397623 A, 2003. 02. 19, 说明书摘要.

审查员 时彦卫

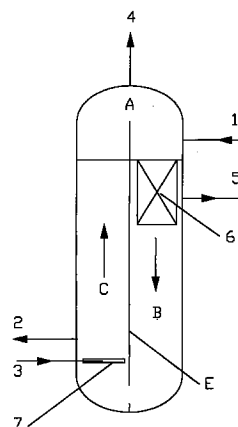
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种含油碱液分离装置及方法

(57) 摘要

一种含油碱液分离装置,其至少包括有装置壳体,其特征在于装置壳体上部空间为带尾气出口的尾气分离区,装置壳体中下部空间圆周面上至少分布有带氧化后碱液入口的油碱分离区和气提分离区,其中油碱分离区中布置有油相聚集分离装置和油相出口,油碱分离区与气提分离区底部连通,气提分离区中布置有气体分布装置和相连的气提气入口,装置壳体上设置有再生后碱液出口。方法是采用油相聚集分离装置在油碱分离区对氧化后碱液进行油碱分离,然后在气提区用气体分布装置进行气提,经过碱液稳定区,获得再生后碱液,尾气区与其它各区连通,从而排出处理后的尾气。它集碱液再生过程尾气、碱液、二硫化物三相分离过程于一体,分离得到的碱液洁净度提高,二硫化物含量低,分离效果好;而且结构更加紧凑,体积小,工艺合理实用。



1. 一种含油碱液分离装置,其至少包括有装置壳体,其特征在于装置壳体上部空间为带尾气出口的尾气分离区,装置壳体中下部空间圆周面上分布有带氧化后碱液入口的油碱分离区、气提分离区和碱液稳定区,其中油碱分离区中布置有油相聚集分离装置和油相出口,油碱分离区与气提分离区底部连通,气提分离区中布置有气体分布装置和相连的气提气入口,碱液稳定区与气提分离区上部连通,装置壳体上设置的再生后碱液出口就设置在碱液稳定区下部,尾气分离区与其它各区连通。

2. 根据权利要求1所述的含油碱液分离装置,其特征在于所述的装置壳体呈直立的罐状,上部空间留出作为与其它区连通的尾气分离区,中下部空间用相交的两个隔离板分割出油碱分离区、气提分离区和碱液稳定区,其中第一隔离板设置高度需要高于第二隔离板。

3. 根据权利要求2所述的含油碱液分离装置,其特征在于所述的尾气分离区:油碱分离区:气提分离区:碱液稳定区的容积比为 $10 \pm 5 : 45 \pm 5 : 30 \pm 5 : 15 \pm 5$ 。

4. 根据权利要求3所述的含油碱液分离装置,其特征在于所述的气体分布装置采用能产生 $0.2 \sim 10\text{mm}$ 范围气泡大小的气体分布装置。

5. 一种含油碱液分离方法,其特征在于采用油相聚集分离装置在油碱分离区对氧化后碱液进行油碱分离,然后在气提分离区用气体分布装置进行气提,经过碱液稳定区,获得再生后碱液,尾气分离区与其它各区连通,从而排出处理后的尾气;

所述的尾气分离区、油碱分离区、气提分离区及碱液稳定区集成在直立的罐体中,罐体上部空间为带尾气出口的尾气分离区,中下部空间圆周面上分布有带氧化后碱液入口的油碱分离区、气提分离区和带再生碱液出口的碱液稳定区,其中油碱分离区中布置有油相聚集分离装置和油相出口,油碱分离区与气提分离区底部连通,气提分离区中布置有气体分布装置和相连的气提气入口,气提分离区与碱液稳定区上部连通。

6. 根据权利要求5所述的含油碱液分离方法,其特征在于所述的气提是采用空气或氮气或两者任意比例的混合气体,气体气泡大小控制在 $0.2 \sim 10\text{mm}$ 范围。

7. 根据权利要求6所述的含油碱液分离方法,其特征在于所述的碱液为炼油厂液化气脱硫醇过程产生的碱液经空气氧化或富氧氧化后的碱液。

一种含油碱液分离装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含油碱液分离装置和方法,该方法及装置属于石油、天然气加工领域产品精制工艺及装置中分离技术领域。

[0002] 背景技术

[0003] 液化气精制过程中,通过碱洗工艺脱除其中的硫醇,以达到液化气总硫含量达到国家标准或企业内控标准要求。液化气中的硫醇与氢氧化钠反应生成了硫醇钠,碱液氢氧化钠浓度下降。富含硫醇钠的碱液,通过氧化工艺可实现再生,在催化剂磺化酞氰钴等作用下,硫醇钠与氧气反应,产生氢氧化钠和二硫化物。将二硫化物从碱液中分离,再生碱液可循环用于液化气脱硫醇。再生碱液循环用于液化气脱硫醇时,其中的二硫化物会进入到液化气中。

[0004] 在传统碱液氧化装置运行过程中,再生碱液中二硫化物无法得到完全或较完全的分离,碱液中二硫化物含量日积月累,从 0ppm 逐渐增加到 12000ppm,导致液化气总硫超标。需要经常更换碱液才能得到控制,因此碱渣的排放量较大。

[0005] 为了提高氧化效果,常规碱液氧化再生通常在 55-60℃ 下进行。在这种温度下,产生的二硫化物基本上随着尾气挥发,通常很难呈液相与碱液分离。挥发的二硫化物是污染性恶臭气体,需要进入瓦斯炉焚烧处理。

[0006] 目前工业上普遍应用的碱液氧化工艺中二硫化物分离流程见附图 4。图号是, A' 是气液分离包, B' 油碱分离罐, 1' 氧化后碱液入口, 2' 尾气出口, 3' 再生后碱液出口, 4 油相出口, 5' 滗油装置。

[0007] 来自氧化塔的碱液进入气液分离包,含有大量二硫化物的尾气从上部出装置,碱液在油碱分离罐中与部分二硫化物分离。碱液由分离罐底部出装置,供循环使用。二硫化物经滗油装置出装置。

[0008] 上述工艺在实际运行过程中,由于二硫化物的微乳化以及二硫化物与碱液两者比重差较小,经过沉降后仍无法得到明显分离,滗油装置很少收集到二硫化物。随着碱液循环周期的延长,碱液中的二硫化物含量逐步增加到 5000-12000ppm,这部分二硫化物将导致脱硫醇后的液化气二硫化物浓度升高 100-400ppm,导致产品总硫超标。通常采用更换部分或全部碱液的方式缓减。这一周期一般在一至三个月,严重时在一个月以内。

[0009] 由于碱液中二硫化物升高的原因,液化气脱硫效果呈现出周期性的升高波动趋势,同时碱渣的排放量也较大。在产品质量指标和环保性方面存在难以排解的矛盾。

[0010] 对如何去除或降低再生碱液中的二硫化物含量,也有一些相关的研究。

[0011] 如美国环球油品公司在专利 CN87101298 提出,使再生碱液中二硫化物还原成硫醇的两种方法:1) 用载体的金属催化剂的氢化;2) 电化学还原。该工艺技术复杂,工业应用实用性差。

[0012] 美国梅里切姆公司在 CN85103113 中,叙述了含有硫醇盐的碱液再生的改进工艺。使需要再生的、含有适当氧化催化剂的碱液在反应区与含氧溶剂接触。反应区是由在管道内纵向排列的许多纤维所构成,含氧溶剂与所述碱液是互不混溶的。当这两个互不混溶的

液体同时流过反应区时,它们互相接触,碱液中的硫醇盐氧化为二硫化物,并且二硫化物同时被萃取到溶剂中。但该方法由于需要空气与萃取溶剂烃类物质直接接触,存在安全上的风险,未见工业实际应用的例子。

[0013] 工业上有将氧化过程与再生后的碱液反萃取过程分离应用的实例。实践证明反萃取效果有限,只能将碱液中 30% 左右二硫化物萃取出来。并且需要处理含硫烃类溶剂,流程延长,操作成本增加。因此,此类工业装置不多。

[0014] 专利 CN200410096436.1 中,提出一种采用液-液剂碱抽提和固定床催化氧化相结合进行轻质油品脱硫醇的技术。它主要采用液-液剂碱抽提和固定床催化氧化再生工艺相结合的方式,达到对液化气和其它轻烃类精制的目的。但事实上二硫化物产生于氧化过程,微乳化溶解于碱液中的状态与催化剂关系不大。因此,也不能有效降低循环碱液中的二硫化物浓度。

[0015] 在以前的工艺中,液化气脱硫醇后的副产物二硫化物基本随着尾气挥发污染大气,但在化工行业,二硫化物是一种重要的化工原料,在石油工艺中用作乙烷裂解炉的防腐和防焦剂,汽油加氢催化中的硫化剂,苯核脱羟基反应中氢化裂解的抑制剂。橡胶工业中,可用作溶剂,再生剂,软化剂,增塑剂等。此外,二甲基二硫还可用作燃料和润滑的添加剂,制取农药杀虫剂的中间体,还可用于一些有机化学反应的抑制剂。

[0016] 二甲基二硫通常用以下三种方法生产:硫酸二甲酯法、甲硫醇与氧气连续反应法、甲醇硫化氢与硫反应法。

[0017] 如专利 CN 87101332.0 “二甲基二硫制造工艺”、CN 97116910.1 “一种制备二甲基二硫的方法”提出,以硫酸二甲酯为主要原料,经反应首先制得主要成份为二甲基二硫和二甲基三硫的混合粗产物,然后不经分离直接用硫化钠将粗产物中的二甲基三硫转化为二甲基二硫。这两种工艺均需要使用有毒化学原料,污染大。

[0018] 二甲基二硫的另一个重要用途是生产甲基磺酸。甲基磺酸广泛应用于许多不同类型的电镀槽液中。与常用的氟硅酸体系电解液相比,甲基磺酸体系电解液在环保方面具有明显优势,同时可显著提高电镀生产效率,需求量正在迅速提升。

[0019] 目前生产甲基磺酸的主要工艺有:

[0020] 以 Na_2S 、硫磺(S)与 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 为原料的化学合成法。如 CN200510002684.X 提出的一种制备甲基磺酸的方法,高温下亚硫酸铵或亚硫酸铵和亚硫酸氢铵的混合物的水溶液或固体混合物与硫酸二甲酯反应,生成甲基磺酸铵,含有甲基磺酸铵及硫酸铵的反应液再用可与硫酸根离子形成沉淀的化合物如氢氧化钙处理,生成易溶于水的甲基磺酸钙和难溶于水的硫酸钙以及氢氧化铵,将所得到的甲基磺酸钙再用可与钙离子形成沉淀的强酸处理,最后经减压蒸馏得到甲基磺酸。

[0021] CN96115789.5 公布一种制备甲烷磺酸的方法,以二甲基二硫和双氧水为原料,在催化剂的作用下,进行氧化反应,经提纯、蒸发浓缩而成,主要解决了已有生产方法工艺复杂、生产周期长、副产物多、环境污染重等缺点,具有副产物少、得率高、成本低、无环境污染等优点。但原料价格贵,成本高。

[0022] 因此,如能将液化气碱渣氧化再生时产生的二硫化物作为中间原料回收利用,具有重大的环保和经济效益。

发明内容

[0023] 本发明所要解决的首要技术问题是提供一种含油碱液分离装置,它用于液化气脱硫再生碱液中二硫化物的分离,既能够降低再生碱液中的二硫化物浓度,又能够将产生的副产物二硫化物以液体的形式得到回收利用,结构更加合理实用,紧凑。

[0024] 本发明所要解决的另一个技术问题是提供一种含油碱液分离方法,它用于液化气脱硫再生碱液中二硫化物的分离,既能够降低再生碱液中的二硫化物浓度,又能够将产生的副产物二硫化物以液体的形式得到回收利用,工艺方法更加合理,分离效果好。

[0025] 本发明解决上述首要技术问题所采用的技术方案为:一种含油碱液分离装置,其至少包括有装置壳体,其特征在于装置壳体上部空间为带尾气出口的尾气分离区,装置壳体中下部空间圆周面上至少分布有带氧化后碱液入口的油碱分离区和气提分离区,其中油碱分离区中布置有油相聚集分离装置和油相出口,油碱分离区与气提分离区底部连通,气提分离区中布置有气体分布装置和相连的气提气入口,装置壳体上设置有再生后碱液出口。

[0026] 作为改进,所述的装置壳体中下部空间圆周面上还分布有碱液稳定区,碱液稳定区与气提分离区上部连通,再生后碱液出口设置在碱液稳定区下部,这样便于尾气从再生过的碱液中分离出来,提高分离效果。

[0027] 进一步改进,所述的装置壳体呈直立的罐状,上部空间留出作为与其它区连通的尾气分离区,中下部空间用相交的两个隔离板分割出油碱分离区、气提分离区和碱液稳定区,其中第一隔离板设置高度需要高于第二隔离板,这样结构更加紧凑,便于生产制造。

[0028] 优选,所述的尾气分离区:油碱分离区:气提分离区:碱液稳定区的容积比为 $10 \pm 5 : 45 \pm 5 : 30 \pm 5 : 15 \pm 5$ 。

[0029] 优选,所述的气体分布装置采用能产生 $0.2 \sim 10\text{mm}$ 范围气泡大小的气体分布装置。使气体便于与碱液进行气液相接触,带走碱液中存在的微量二硫化物。

[0030] 本发明上述另一个技术问题所采用的技术方案为:一种含油碱液分离方法,其特征在于采用油相聚集分离装置在油碱分离区对氧化后碱液进行油碱分离,然后在气提区用气体分布装置进行气提,经过碱液稳定区,获得再生后碱液,尾气区与其它各区连通,从而排出处理后的尾气。

[0031] 作为改进,所述的尾气分离区、油碱分离区、气提分离区、碱液稳定区集成在直立的罐体中,罐体上部空间为带尾气出口的尾气分离区,中下部空间圆周面上分布有带氧化后碱液入口的油碱分离区、气提分离区和带再生碱液出口的碱液稳定区,其中油碱分离区中布置有油相聚集分离装置和油相出口,油碱分离区与气提分离区底部连通,气提分离区中布置有气体分布装置和相连的气提气入口,气提分离区与碱液稳定区上部连通,从而使分离装置更加紧凑。

[0032] 所述的碱液为炼油厂液化气脱硫醇过程产生的碱液经空气氧化或富氧氧化后的碱液。

[0033] 与现有技术相比,本发明的优点在于:该方法及装置集碱液再生过程尾气、碱液、二硫化物三相分离过程于一体,分离得到的碱液洁净度提高,二硫化物含量低,分离效果好;而且结构更加紧凑,体积小,工艺合理实用。

附图说明

- [0034] 图 1 为本发明装置的正面透视图；
[0035] 图 2 为为本发明装置的左侧透视图；
[0036] 图 3 为本发明装置的俯视透视图；
[0037] 图 4 为传统的装置二硫化物分离罐的结构示意图。

具体实施方式

[0038] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0039] 如图所示意,图 1-3 中,图号是, A. 尾气分离区, B. 油碱分离区, C. 气提分离区, D. 碱液稳定区, 1. 氧化后碱液入口, 2. 再生后碱液出口, 3. 气提气入口, 4. 尾气出口, 5. 油相出口, 6. 油相聚集分离装置, 7. 气体分布装置。

[0040] 一种含油碱液分离装置,其至少包括有装置壳体,装置壳体呈直立的罐状,装置壳体上部空间留作为尾气分离区 A,尾气出口 4 设置在尾气分离区 A 的顶部,装置壳体中下部空间圆周面上分布有油碱分离区 B、气提分离区 C 和碱液稳定区 D,其中油碱分离区 B 中布置有油相聚集分离装置 6 和油相出口 5,氧化后碱液入口 1 布置在尾气分离区与油碱分离区之间的交界部位或者是在油碱分离区,油碱分离区 B 与气提分离区 C 底部连通,气提分离区 C 中布置有气体分布装置 7,外接的气提气入口 3 与气体分布装置 7 相连接,气体分布装置 7 可以采用气体分布板或者是分布管,用来产生直径 0.2 ~ 10mm 大小的气泡,碱液稳定区 D 与气提分离区 C 上部连通,再生后碱液出口 2 设置在碱液稳定区 D 下部。为了便于制造生产,直立的罐体上部空间留出作为与其它区连通的尾气分离区 A,中下部空间用相交的两个隔离板分割出油碱分离区 B、气提分离区 C 和碱液稳定区 D,其中第一隔离板 E 设置高度需要高于第二隔离板 F,使油碱分离区 B 与气提分离区 C 的下部连通,而碱液稳定区 D 与气提分离区 C 的上部连通。尾气分离区 A : 油碱分离区 B : 气提分离区 C : 碱液稳定区 D 的容积比为 10 : 45 : 30 : 15。

[0041] 该装置的氧化后碱液入口输入炼油厂液化气脱硫醇过程产生的碱液经空气氧化或富氧氧化后的碱液,气提气入口输入空气或氮气或两者任意比例的混合气体。

[0042] 相关的含油碱液分离方法,通过上述的分离装置,采用油相聚集分离装置 6 在油碱分离区 B 对氧化后碱液进行油碱分离,油相经过油相出口 5 分离出去,然后在气提区 C 用气体分布装置 7 进行气提,使碱液中的二硫化物被气流带走,转移到尾气中,处理过的碱液经过碱液稳定区 D,进一步静置,使碱液中微量的含二硫化物尾气释放出来,提高了分离效果,最终获得再生后碱液,通过再生后碱液出口 2 放出,因为尾气区与其它各区连通,从而将各个区域中的尾气收集起来,最后排出分离装置。

[0043] 其工作原理和流程是这样的:

[0044] 设备内部被分隔成 4 个功能区,尾气分离区 A、油碱分离区 B、气提分离区 C、碱液稳定区 D,其中尾气分离区 A、油碱分离区 B 区间有油相聚结分离装置 6,油碱分离区 B、气提分离区 C 区间底部相通,气提分离区 C、碱液稳定区 D 区底部隔离,上部均直接与尾气分离区 A 联通。

[0045] 来自碱液氧化塔的碱液及尾气的混合物自尾气分离区 A、油碱分离区 B 交界区进入装置,氧化尾气经尾气分离区 A 由塔顶出装置,含有二硫化物的碱液在油碱分离区 B 实现

二硫化物基本分离后,二硫化物从油碱分离区 B 中上部出装置,碱液从油碱分离区 B 底部进入气提分离区 C。

[0046] 炼油厂液化气脱硫醇过程产生的碱液通过入口 1 进入油碱分离区 B。

[0047] 经空气氧化或富氧氧化后的碱液,进入该装置的碱液入口。由于碱液和二硫化物的密度和溶解性差异,二者得到分离。二硫化物的密度小,呈油性,浮在上层,形成一个高度在 0.1-1.5 米的二硫化物层。在油碱分离区 B 油碱分离区安装了聚结分离装置 6。该分离装置由规整填料堆积成一个高度 1-1.5 米的填料层,材质为陶瓷或不锈钢,型式可为鲍尔环或拉西环。碱液通过一液体分布器均匀地分散到填料层的表面,并利用重力往下自流,与二硫化物液相充分接触,碱液中残留的二硫化物由于相似相溶原理扩散和溶解到二硫化物,完成聚结分离。

[0048] 二硫化物油相经过油相出口 5 分离出装置,进入一个独立的储罐,可作为化工初级原料得到利用,如作为生产甲基磺酸的原料。

[0049] 从油碱分离区 B 完成第一次二硫化物与碱液分离后,碱液从底部进入到气提分离区 C 底部。从底部往上流动,并完成二硫化物的气提分离,成为第二次分离。

[0050] 气提分离区 C 中设置有气体分布装置 7,气提气经过气体分布装置 7 后在气提分离区 C 与碱液充分接触,完成对碱液中存在的少量二硫化物的气提,气提尾气从气提分离区 C 上部经尾气分离区 A 出装置。

[0051] 气体分布装置 7 由分布板或分布管组成。可采用通用的陶瓷分布板或陶瓷过滤管,也可以采用粉末冶金板材或管材。这些分布板或分布管的微孔直径在 0.1-2000um。分布板或分布管也可以采用冲孔的金属板如不锈钢板,孔径在 0.2-10mm。

[0052] 碱液从尾气分离区 C 上部进入碱液稳定区 D 稳定后,从碱液稳定区 D 的中下部出装置。

[0053] 应用例子

[0054] 例 1:

[0055] 分离装置区域容积比为尾气分离区:油碱分离区:气提分离区:碱液稳定区=15:40:25:20。进装置碱液为传统空气氧化后碱液,有效碱浓度 11.7% wt,二硫化物含量 9744ppm,碱液流量 100L/h,气提气流量 35L/h。出装置碱液二硫化物含量 1926ppm。

[0056] 例 2:

[0057] 分离装置区域容积比为尾气分离区:油碱分离区:气提分离区:碱液稳定区=15:40:25:20。进装置碱液为传统空气氧化后碱液,有效碱浓度 11.7% wt,二硫化物含量 9744ppm,碱液流量 100L/h,气提气流量 60L/h。出装置碱液二硫化物含量 1542ppm。

[0058] 例 3:

[0059] 分离装置区域容积比为尾气分离区:油碱分离区:气提分离区:碱液稳定区=15:40:25:20。进装置碱液为富氧常温氧化后碱液,有效碱浓度 23.9% wt,二硫化物含量 18978ppm,碱液流量 100L/h,气提气流量 35L/h。出装置碱液二硫化物含量 1594ppm。

[0060] 例 4:

[0061] 分离装置区域容积比为尾气分离区:油碱分离区:气提分离区:碱液稳定区=15:40:25:20。进装置碱液为富氧常温氧化后碱液,有效碱浓度 23.9% wt,二硫化物含量 18978ppm,碱液流量 100L/h,气提气流量 60L/h。出装置碱液二硫化物含量 1264ppm。

[0062] 例 5：

[0063] 分离装置区域容积比为尾气分离区：油碱分离区：气提分离区：碱液稳定区 = 10 : 45 : 30 : 15。进装置碱液为传统空气氧化后碱液,有效碱浓度 11.7% wt,二硫化物含量 9744ppm,碱液流量 100L/h,气提气流量 35L/h。出装置碱液二硫化物含量 1772ppm。

[0064] 例 6：

[0065] 分离装置区域容积比为尾气分离区：油碱分离区：气提分离区：碱液稳定区 = 10 : 45 : 30 : 15。进装置碱液为富氧常温氧化后碱液,有效碱浓度 23.9% wt,二硫化物含量 18978ppm,碱液流量 100L/h,气提气流量 35L/h。出装置碱液二硫化物含量 1378ppm。

[0066] 对照例 1：

[0067] 分离装置为传统二硫化物分离罐。进装置碱液为传统空气氧化后碱液,有效碱浓度 11.7% wt,二硫化物含量 9744ppm,碱液流量 100L/h。出装置碱液二硫化物含量 3122ppm。

[0068] 对照例 2：

[0069] 分离装置为传统二硫化物分离罐。进装置碱液为富氧常温氧化后碱液,有效碱浓度 23.9% wt,二硫化物含量 18978ppm,碱液流量 100L/h。出装置碱液二硫化物含量 5232ppm。

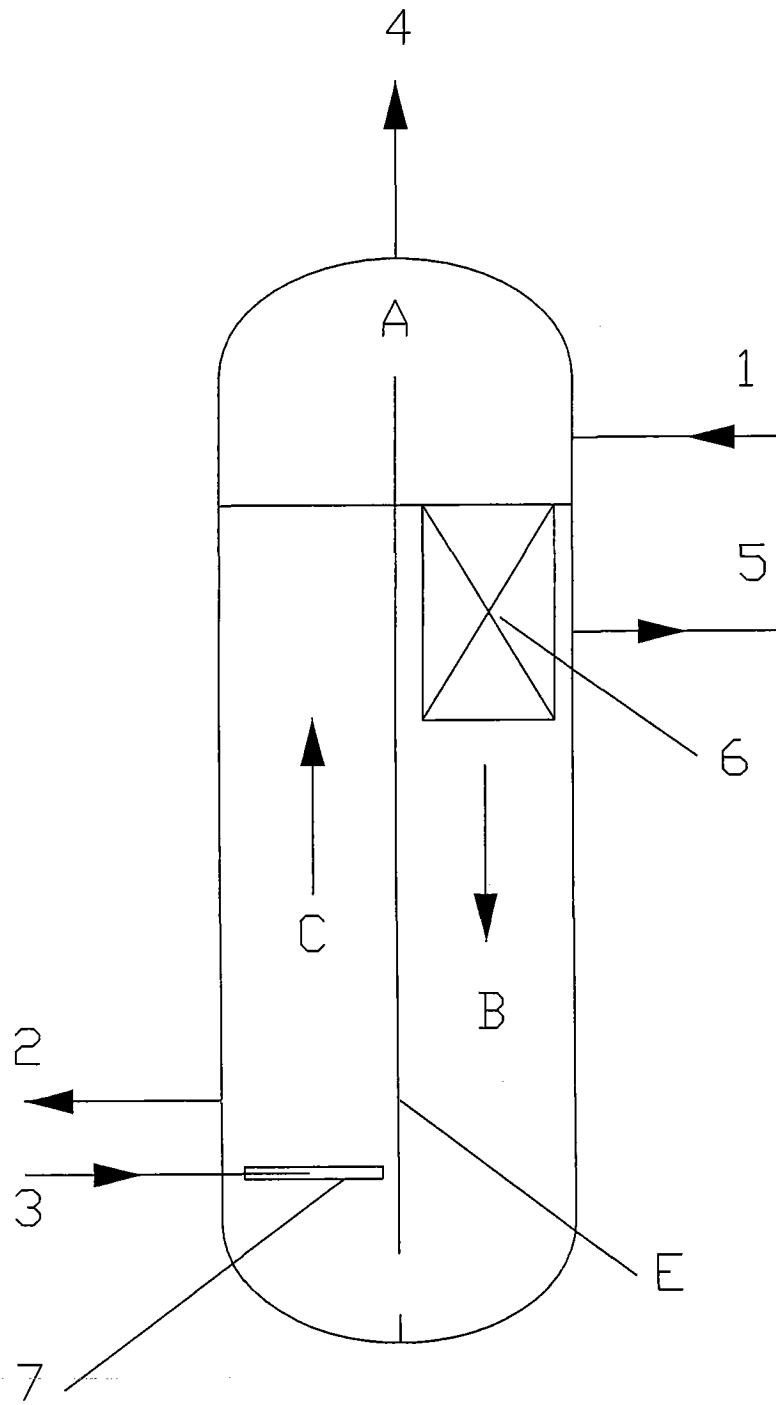


图1

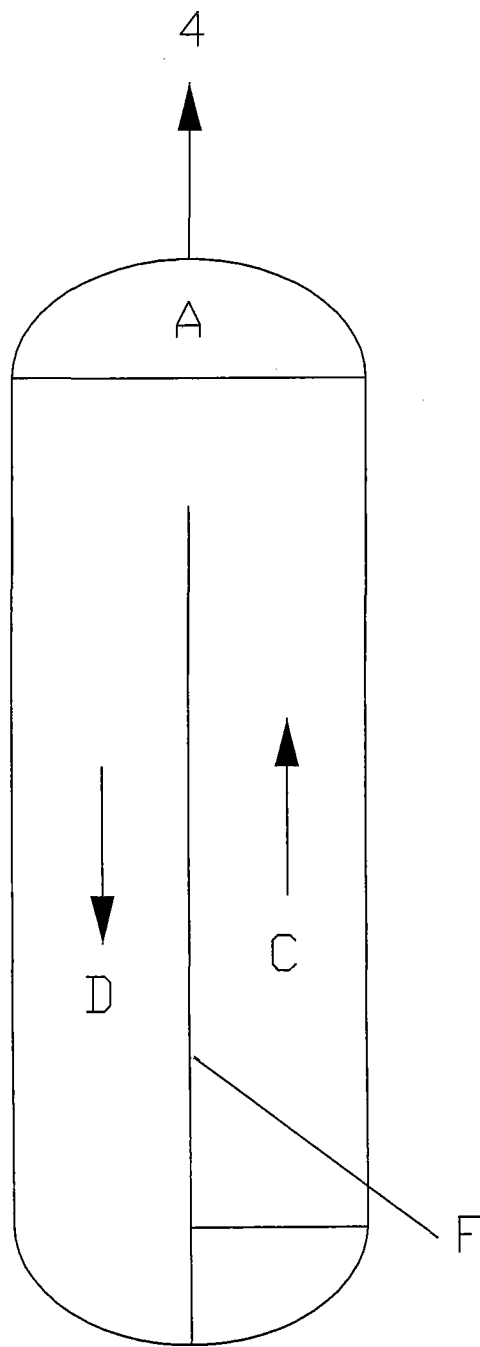


图2

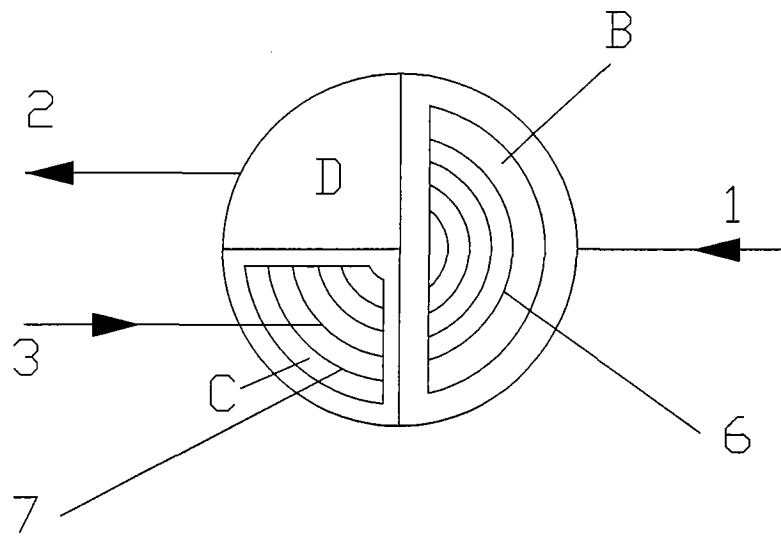


图3

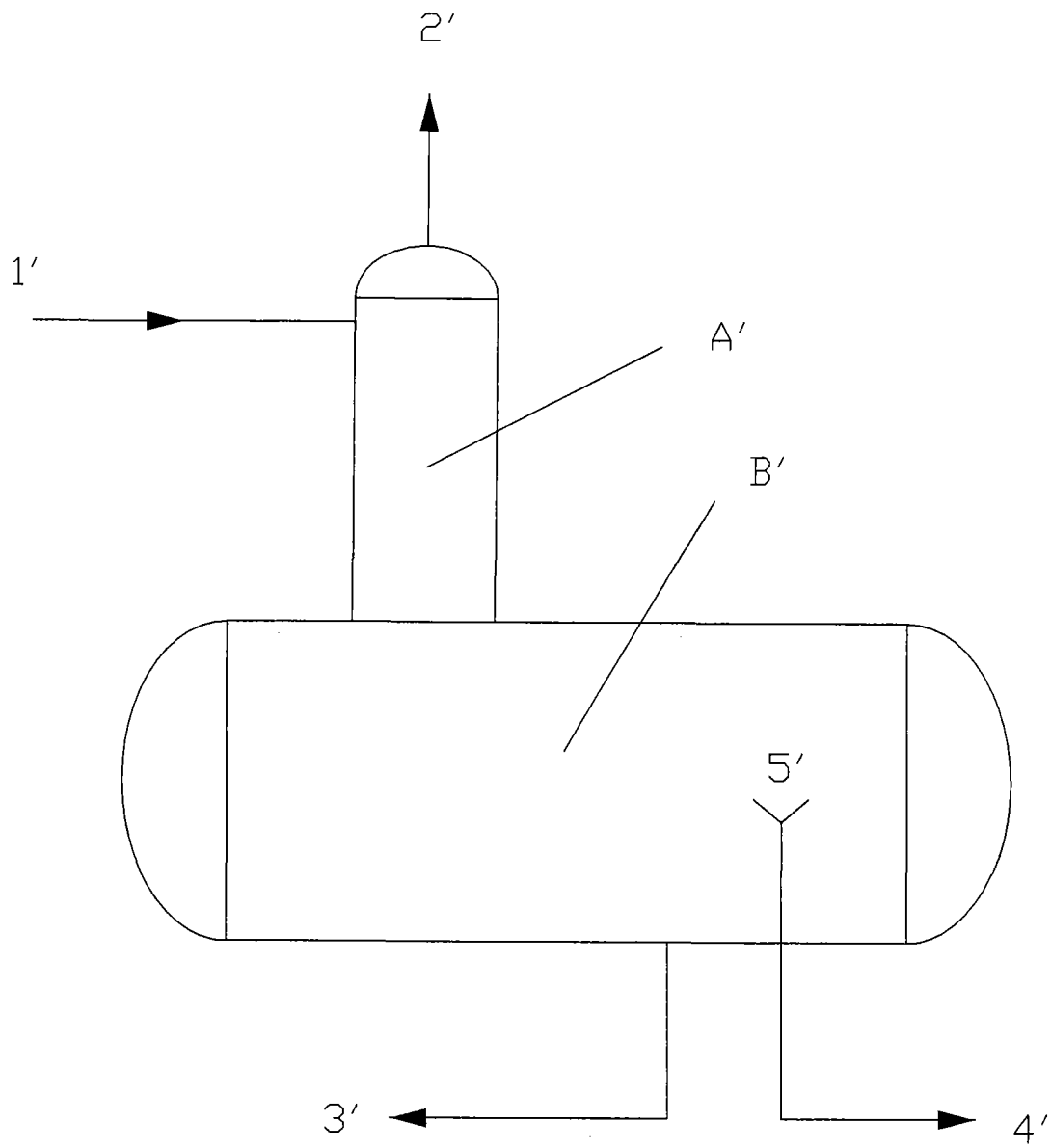


图4