



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106554809 B

(45)授权公告日 2018.09.28

(21)申请号 201510639849.8

(22)申请日 2015.09.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106554809 A

(43)申请公布日 2017.04.05

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72)发明人 唐晓津 黄涛 李锐 秦娅

侯栓弟 毛俊义 张占柱

(51)Int.Cl.

C10G 53/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 1693423 A,2005.11.09,

CN 103298914 A,2013.09.11,

WO 2014039350 A1,2014.03.13,

审查员 孟令柱

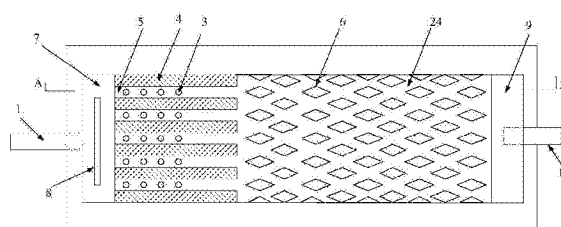
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

轻烃脱硫方法及装置

(57)摘要

一种轻烃脱硫的方法和装置,含硫轻烃和碱液分别引入两相混合反应器中,轻烃与碱液充分混合反应,轻烃中的酸性含硫化合物与碱反应生成溶于水相的含硫化合物的盐,反应后的两相混合物经产物出口引出反应器,油水两相分离后得到脱硫轻烃产品和含硫碱液;所述的两相混合反应器包括分散相入口和依次连通的连续相入口(1)、两相混合区、分流混合区和产物出口(12);其中,所述的两相混合区由至少一个两相混合单元组成。本发明提供的轻烃脱硫方法和装置轻烃和碱液混合效果好,传质效率高,处理量大,能够深度脱除轻烃中的含硫化合物。



1. 一种轻烃脱硫的方法,其特征在于,含硫轻烃和碱液分别引入两相混合反应器中,轻烃与碱液充分混合反应,轻烃中的酸性含硫化合物与碱反应生成溶于水相的含硫化合物的盐,反应后的两相混合物经产物出口引出反应器,油水两相分离后得到脱硫轻烃产品和含硫碱液;

所述的两相混合反应器包括分散相入口和依次连通的连续相入口(1)、两相混合区、分流混合区和产物出口(12);其中,所述的两相混合区由至少一个两相混合单元组成,所述的两相混合单元包括混合流道(5)和设置于该混合流道(5)侧部的分散相流道(2),所述混合流道(5)通过设置于混合流道(5)的流道壁(4)上的分布孔(3)与所述分散相流道(2)连通,所述分散相流道(2)的入口的设置使得分散相流道(2)中流体流动方向与混合流道(5)中流体流动方向相反;所述的连续相入口连通所述的混合流道的入口。

2. 按照权利要求1所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,还包括步骤(2)、步骤(3):

(1) 在碱洗单元采用权利要求1所述的轻烃脱硫方法;

(2) 含硫的碱液在氧化再生单元中与含氧气体接触,碱液中的含硫化合物的盐与氧反应生成二硫化物,分离出二硫化物后得到含有少量二硫化物的碱液;

(3) 步骤(2)中的碱液在反抽提单元与轻质烃油充分接触,碱液中的二硫化物溶于轻质烃油中,经两相分离后得到再生碱液循环回步骤(1)中重复利用。

3. 按照权利要求2所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,步骤(3)中的反抽提单元采用所述的两相混合反应器。

4. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述的连续相入口(1)经分布室(7)与所述的两相混合区相通,所述的分布室(7)中设置流体分布构件(8)。

5. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述的两相混合区与所述的分流混合区的长度比为0.05~5。

6. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述的分散相流道(2)的一端为入口,设置有所述分布孔的另一端为封闭端。

7. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述分散相流道(2)的横截面积为1-40mm²,所述混合流道(5)的横截面积为0.5-10mm²,所述分散相流道(2)和混合流道(5)的横截面形状为矩形。

8. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述分散相流道(2)的横截面积为2-30mm²;所述混合流道(5)的横截面积为1-6mm²。

9. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述分布孔(3)的个数为1-10个。

10. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述分布孔(3)的孔径各自独立地为0.1-2mm,相邻两个分布孔(3)的中心距离为0.5-40mm。

11. 按照权利要求10所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,当分布孔为多个时,沿分散相流道(2)中流体流动方向所述分布孔的孔径依次增大,相邻的分布孔(3)的孔径相差0.01-1mm。

12. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述分布孔(3)的深度为0.1-3mm。

13. 按照权利要求1-3中任一种所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述的分流混合区

内设置多个分流构件(6),形成网状的交叉流道(24)。

14.按照权利要求13所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述的交叉流道(24)的宽度为0.5~5mm,高度为0.5~5mm。

15.按照权利要求1或2中所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述的两相混合反应器的操作条件:反应温度为25-80℃,反应压力为0.2-2MPa。

16.按照权利要求15所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,作为连续相的轻烃在混合流道入口处的表观流速为0.5-20m/s,作为分散相的碱液在分散相入口的表观流速为0.2-5m/s。

17.按照权利要求2或3所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,所述的反抽提单元的操作条件:反应温度为25-80℃,反应压力为0.2-2MPa。

18.按照权利要求3所述的轻烃脱硫方法,其特征在于,反抽提单元两相混合反应器中,作为连续相的碱液在混合流道入口处的表观流速为0.5-20m/s,作为分散相的轻烃在分散相入口的表观流速为0.2-5m/s。

19.实现权利要求1-14中任一种轻烃脱硫方法的轻烃脱硫装置,包括碱洗单元、沉降单元、氧化再生单元和反抽提单元,其特征在于,所述的碱洗单元和/或所述的反抽提单元采用所述的两相混合反应器。

轻烃脱硫方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及炼油领域,具体地,涉及一种轻烃脱硫方法,以及一种轻烃脱硫反应装置。

背景技术

[0002] 炼油厂产生的粗液化气 and 轻汽油等轻烃中含有大量以硫化氢和硫醇为主的酸性含硫物质,工业上一般通过碱洗的方法脱除酸性含硫物质。

[0003] 由于通过碱洗的方法进行液化气和轻汽油等轻烃脱硫的技术涉及液/液两相体系,因此所采用的设备一般包括萃取塔、静态混和器和纤维膜萃取器等几类。

[0004] 萃取塔是一种连续逆流设备,可实现多个理论级的分离效率,但是其设备规模较大,操作比较复杂,且由于物料表观流速较慢,传质系数较低。纤维膜萃取器是一种并流操作设备,其设备规模较萃取塔小,且采用亲水性纤维丝提供了较大的传质面积,因此传质效率较高,但是纤维丝长期使用之后会因为被污染而失去亲水性,传质效率降低,且难于清理再生。静态混和器的设备规模最小,依靠两相高速流动混合进行传质过程,然而静态混合器的混合结构难于实现液/液体体系的高度分散混合,因此其在传质效率方面存在瓶颈。

[0005] 液化气和轻汽油等轻烃经过深度脱硫后酸性含硫物质浓度在10ppm以下,可以用于生产清洁燃料。但是常规的液化气和轻汽油等轻烃脱硫设备在操作条件基本不变的情况下,很难克服深度脱硫过程中的传质阻力。

[0006] 因此,需要开发高效液化气和轻汽油等轻烃深度脱硫的反应器,通过过程强化,满足在低传质推动力条件下的液化气和轻汽油等轻烃深度脱硫要求。

发明内容

[0007] 本发明的目的是在现有技术的基础上,提供一种传质效率高、处理量大的轻烃脱硫方法,以及实现所述轻烃脱硫方法的轻烃脱硫装置。

[0008] 本发明提供的轻烃脱硫方法,采用两相混合反应器,含硫轻烃和碱液分别引入所述的两相混合反应器中,轻烃与碱液充分混合反应,轻烃中的酸性含硫化合物与碱反应生成溶于水相的含硫化合物的盐,反应后的两相混合物经产物出口引出反应器,油水两相分离后得到脱硫轻烃产品和含硫的碱液;所述的两相混合反应器包括分散相入口和依次连通的连续相入口1、两相混合区、分流混合区和产物出口12;其中,所述的两相混合区由至少一个两相混合单元组成,所述的两相混合单元包括混合流道5和设置于该混合流道5侧部的分散相流道2,所述混合流道5通过设置于混合流道5的流道壁4上的分布孔3与所述分散相流道2连通,所述分散相流道2的入口的设置使得分散相流道2中流体流动方向与混合流道5中流体流动方向相反;所述的连续相入口连通所述的混合流道的入口。

[0009] 本发明提供的轻烃脱硫方法中,所述的轻烃为含有酸性含硫化合物的C4-C5的石油烃馏份,其中所述的酸性含硫化合物为硫醇,以硫元素计所述的轻烃中的硫含量为50~2000ppm。所述的轻烃为液化气和/或轻汽油馏分。所述的碱液为NaOH的水溶液。

[0010] 优选地,本发明提供的轻烃脱硫方法,还包括步骤(2)、步骤(3):

[0011] (1) 在碱洗单元采用上述的轻烃脱硫方法;

[0012] (2) 含硫的碱液在氧化再生单元中与含氧气体接触,碱液中的含硫化化合物的盐与氧反应生成二硫化物,分离出二硫化物后得到含有少量二硫化物的碱液;

[0013] (3) 步骤(2)中的碱液在反抽提单元与轻质烃油充分接触,碱液中的二硫化物溶于轻质烃油中,经两相分离后得到再生碱液循环回步骤(1)中重复利用。

[0014] 实现上述的轻烃脱硫方法中的轻烃脱硫装置,包括碱洗单元、沉降单元、氧化再生单元和反抽提单元,所述的碱洗单元和/或所述的反抽提单元采用所述的两相混合反应器。

[0015] 本发明提供的轻烃脱硫方法及装置的有益效果为:

[0016] 本发明提供的轻烃脱硫方法与现有技术相比,更大处理量的情况下能得到更高的反应转化率。本发明提供的轻烃脱硫方法采用的两相混合反应器,具有混合效果好,传质效率高,处理量大,脱硫效率高的特点。在两相混合接触前,两相在各自流道内的流动方向为逆流形式,可以使得各个分布孔两侧的压差均匀分布,分散相能够均匀地从各个分布孔流出而与连续相接触混合,从而在两相混合反应器内实现多级错流混合接触的效果,强化传质性能,避免了由于压差分布不均导致的部分分布孔无法使流体流出从而降低传质效率的现象。

[0017] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0018] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0019] 图1是两相混合反应器的结构示意图。

[0020] 图2是两相混合反应器的A-A面剖面示意图。

[0021] 图3是本发明提供的轻烃脱硫方法的流程示意图。

[0022] 附图标记说明

[0023]	1 连续相入口	2 分散相流道
[0024]	3 分布孔	4 流道壁
[0025]	5 混合流道	6 分流构件
[0026]	7 分布室	8 分布构件
[0027]	9 收集室	10 液滴
[0028]	11 混合流道入口	12 产物出口
[0029]	13 含硫轻烃	14 碱洗单元
[0030]	15 再生碱液	16 沉降单元
[0031]	17 氧化再生单元	18 反抽提单元
[0032]	19 轻质油品	20 含氧气体
[0033]	21 含硫化物的轻质油品	22 脱硫轻烃
[0034]	23 混合碱液	24 交叉流道
[0035]	25 分散相入口	

具体实施方式

[0036] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0037] 本发明提供的轻烃脱硫的方法,采用两相混合反应器,含硫轻烃和碱液分别引入所述的两相混合反应器中,轻烃与碱液充分混合反应,轻烃中的酸性含硫化合物与碱反应生成溶于水相的含硫化合物的盐,反应后的两相混合物经产物出口引出反应器,油水两相分离后得到脱硫轻烃产品和含硫的碱液。

[0038] 优选地,本发明提供的轻烃脱硫方法,还包括步骤(2)、步骤(3):

[0039] (1) 在碱洗单元采用上述的轻烃脱硫方法;

[0040] (2) 步骤(1)中含硫的碱液在氧化再生单元中与含氧气体接触,碱液中的含硫化合物的盐与氧反应生成二硫化物,分离出二硫化物后得到含有少量二硫化物的碱液;

[0041] (3) 步骤(2)中的碱液在反抽提单元与轻质烃油充分接触,碱液中的二硫化物溶于轻质烃油中,经两相分离后得到再生碱液循环回步骤(1)中重复利用。

[0042] 所述的轻烃为含有酸性含硫化合物的液化气和/或轻汽油馏分,即C4-C5的石油烃馏份,其中所述的酸性含硫化合物为硫醇,以硫元素计所述的轻烃中的硫含量为50~2000ppm。所述的碱液为NaOH的水溶液。

[0043] 本发明提供的轻烃脱硫方法中,优选在碱洗单元和步骤(3)的反抽提单元采用具有特殊结构的两相混合反应器。

[0044] 所述的两相混合反应器包括分散相入口和依次连通的连续相入口、两相混合区、分流混合区和产物出口12;其中,所述的两相混合区由至少一个两相混合单元组成,所述的两相混合单元包括混合流道5和设置于该混合流道5侧部的分散相流道2,所述混合流道5通过设置于混合流道5的流道壁4上的分布孔3与所述分散相流道2连通,所述分散相流道2的入口的设置使得分散相流道2中流体流动方向与混合流道5中流体流动方向相反;所述的连续相入口连通所述的混合流道的入口。

[0045] 所述的两相混合反应器中,优选地,所述的分散相流道2的一端为分散相流道的入口,与所述的分散相流道相通;设置有所述分布孔的另一端为封闭端。

[0046] 优选地,所述的连续相入口1经分布室7与所述的两相混合区相通,所述的分布室中设置流体分布构件8。

[0047] 优选地,沿流体流动方向,所述的两相混合区与所述的分流混合区的长度比为0.05~5。所述的分流混合区的长度为50~2000mm,更优选50~1000mm。

[0048] 所述的两相混合反应器中,所述的分流混合区内设置多个分流构件6,形成网状的交叉流道24。流体在交叉流道中流动,不断的分流、合流,通过表面更新效应,改善液液两相或气液两相之间相界附近的传质过程,进而强化两相的混合效果。分流构件6形状可以是菱形、三角形、扇形、矩形、纺锤形、针形等各种形状,或者是所述各种形状的组合。优选地,所述的交叉流道的宽度为0.5~5mm,更优选为1~4mm;所述的交叉流道的高度为0.5~5mm,更优选为0.5~3mm。

[0049] 所述的两相混合反应器中,所述两相混合单元的混合流道的一端设置有入口,另一端设置出口,使得一种流体能够从所述混合流道的入口引入混合流道中,并且与来自分

散相流道的另一种流体接触混合,两种流体的混合物经所述混合流道的出口进入分流混合区的交叉流道中,由交叉流道的出口排出。所述的两相混合单元中,为了更大程度地避免由于各分布孔两端压差分布不均导致的部分分布孔无法流出流体,从而降低传质效率的问题,需要选择合适的混合流道和分散相流道的横截面积,优选地,所述分散相流道的横截面积为 $1-40\text{mm}^2$,更优选为 $2-30\text{mm}^2$ 。优选所述混合流道的横截面积为 $0.5-10\text{mm}^2$,更优选为 $1-6\text{mm}^2$ 。

[0050] 所述的两相混合单元中,对分散相流道沿垂直于流体流动方向的截面形状没有限制,所述分散相流道的横截面形状可以为圆形、椭圆形或矩形。为促进传质,优选地,所述分散相流道的横截面形状为矩形。本发明对混合流道垂直于流体流动方向的横截面形状没有限制,横截面形状可以为圆形、椭圆形或矩形。为促进传质,优选地,所述混合流道的横截面形状为矩形。

[0051] 所述的两相混合单元中,所述分布孔的个数至少为1个,优选所述分布孔的个数为2-10个,更加优选为3-5个。为了更大程度地避免由于各分布孔两端压差分布不均导致的部分分布孔无法使流体流出,从而降低效率的问题,当分布孔为多个时,优选地,沿分散相流道中流体流动方向,多个分布孔的孔径依次增大;更优选地,由上游至下游,相邻的分布孔的孔径相差 $0.05-1\text{mm}$ 。

[0052] 在所述的两相混合单元中,优选所述分布孔的深度为 $0.3-2.5\text{mm}$ 、更优选为 $0.5-2\text{mm}$ 。

[0053] 优选地,所述混合流道的长度为 $50-2000\text{mm}$,更优选为 $50-1000\text{mm}$ 。所述的两相混合单元中,当所述的分布孔的个数为多个时,优选所述分布孔的孔径各自独立地为 $0.1-2\text{mm}$ 、更优选为 $0.3-1.2\text{mm}$,相邻两个分布孔的中心距离为 $0.5-40\text{mm}$ 。

[0054] 所述的两相混合单元中,所述分布孔的轴向与混合流道中的流体的流动方向的夹角可以为任意角度,优选所述夹角为 $45^\circ-90^\circ$,更优选为 90° 。

[0055] 在所述的两相混合单元中,优选地,所述混合流道中设置有至少一根纤维丝。所述纤维丝的材质可以是金属、玻璃等无机材料,也可以是有机材料,或者以上几种材料的复合材料。纤维丝的选择根据来自分散相流道中的流体的性质而定,如果来自分散相流道中的流体为水溶液,纤维丝可选用不锈钢或者玻璃等亲水性材质;如果来自分散相流道中的流体为油品,纤维丝可选用亲油性的有机材质。优选所述纤维丝的直径为 $1\mu\text{m}$ 至 5mm ,更优选为 $2-50\mu\text{m}$ 。混合流道中加入纤维丝,可以借助其与来自分散相流道中的流体所形成的液滴的亲水性,在纤维丝表面形成极薄的液膜,增加两相混合单元内的相间传质面积,缩短传质距离,提高混合效率。

[0056] 所述的两相混合反应器中,对所述纤维丝的直径和长度没有特别的限定,本领域技术人员可以根据本领域内的常规参数进行选择。所述纤维丝的长度可以根据所述混合流道的长度而设置,所述纤维丝的可以贯穿整个混合流道,优选按照混合流道中的流体流动方向,所述纤维丝的长度为从最下游的分布孔的中心点到混合流道出口的距离。本发明对所述纤维丝的形状没有特别的限定,可以是直线状或不规则形状,优选情况下,在本发明所述的两相混合单元中,所述纤维丝为直线状或螺旋状。

[0057] 所述的两相混合反应器,所述的分流混合区的出口经收集室9连通所述的产物出口12。所述的两相混合反应器,优选情况下,为了保证连续相能够均匀地通过每个两相混合

单元,优选在两相混合反应器中设置含有分布构件的分布室,以保证物料能够均匀地通过各个两相混合单元。在两相混合反应器中,连续相进入分布室后,分布构件能够抑制居中的两相混合单元的混合流道的流体流量过大的问题,增加分布构件两侧的流体流量,这样可以实现各个两相混合单元中的物料能够均匀分布。分布构件的形式可以带有筛孔、条缝等特征结构,也可以设置多片分布构件,分布构件的形状可以是矩形、菱形等形状。

[0058] 所述的两相混合反应器,优选该两相混合反应器中还包括收集室,按照来自连续相入口的流体的流动方向,所述两相混合反应器中依次设置分布室、两相混合区、分流混合区和收集室。

[0059] 所述的两相混合反应器中,优选来自分散相流道中的流体为分散相;来自连续相入口的流体为连续相。

[0060] 所述的两相混合反应器中,由于分散相和连续相的运动速度很高,可以对两相混合反应器的流道进行充分的冲刷,避免了长周期运转过程中流道堵塞的问题。考虑到液/液体系的界面张力较高这一特点,本发明的方法通过两相的剧烈混合实现轻烃深度脱硫的目的,在液/液两相接触过程中并不使用任何具有降低体系张力的物质(如表面活性剂、醇类等等)来促进两相混合接触,因此避免了体系的乳化现象,两相混合接触后分相效果好,没有额外的废料产生。

[0061] 本发明提供的含硫轻烃深度脱硫的方法中,步骤(1)中,将碱液从分散相流道的入口引入分散相流道中,所述碱液通过设置在混合流道的流道壁上的分布孔与混合流道中的轻烃混合反应,其中,所述碱液在分散相流道中的流动方向与所述轻烃在混合流道中的流动方向相反。在碱液和轻烃形成的液/液两相流中,一相作为连续相,另一相作为分散相。对于碱洗单元的两相混合反应器,优选含硫轻烃作为连续相,碱液作为分散相;而对于反抽提单元的两相混合反应器,优选碱液为连续相,轻烃为分散相。在所述碱洗单元内,轻烃中的酸性含硫化合物与NaOH反应生成含硫钠盐,并且含硫钠盐溶解于碱液中。经过脱硫反应的轻烃和碱液进入碱洗单元的沉降设备内进行分离后,轻烃进入沉降单元与其中夹带的碱液进行充分分离,所述充分脱硫的轻烃可以进入后续的水洗精制过程进行继续处理。

[0062] 优选地,步骤(1)中碱洗单元的反应条件为:反应温度为25-80℃,反应压力为0.2-2MPa。

[0063] 本发明提供的含硫轻烃深度脱硫的方法中,所述碱液为NaOH的水溶液。优选重量百分比浓度为10-20%的NaOH水溶液。优选地,碱洗单元中,作为连续相的轻烃在混合流道入口处的表观流速为0.5-20m/s,更优选为4-10m/s。作为分散相的碱液在分散相入口的表观流速为0.2-5m/s,更优选为0.3-3m/s。

[0064] 本发明提供的轻烃深度脱硫的方法中,两相混合反应器内高速流动的液/液两相剧烈混合,分散相形成的液滴与连续相剧烈混合,传质阻力低,能够使得两相之间的传质过程充分进行,脱硫效率能够达到90%以上,即在碱洗单元可以使得轻烃中所含酸性含硫化合物(例如硫醇)与碱液充分反应,酸性含硫物质脱除率大于90wt%,轻烃中酸性含硫物质的质量浓度可降至10ppm以下,实现轻烃的深度脱硫;而在反抽提单元可以实现碱液与轻质油品的充分混合,将脱硫后的碱液中所夹带的二硫化物萃取至油相中,二硫化物的萃取率大于90wt%。

[0065] 本发明提供的轻烃深度脱硫的方法,优选两相混合反应器内连续相入口至产物出

口的压降为10-800kPa;更加优选为100-600kPa。分散相经分布孔后形成液滴与连续相混合接触。由于分布孔的直径较小,因此液滴的尺寸也较小,可以获得较大的相间传质面积。

[0066] 本发明提供的含硫轻烃深度脱硫的方法,步骤(2)中,含硫碱液进入氧化再生单元中,与含氧气体进行接触反应。氧化再生单元的反应器通常可以为鼓泡床反应器和/或填料鼓泡床反应器。在氧化再生单元的反应器内,含硫碱液中的含硫钠盐与含氧气体在氧化还原催化剂的作用下反应,将含硫碱液中的含硫钠盐转化为不溶于水的二硫化物,经分离后得到二硫化物和脱硫后的碱液。所述的氧化还原催化剂为含有磺化酞菁钴或其它具有催化作用的物质。氧化再生单元中的分离过程通常采用沉降分离,由于碱液与二硫化物的密度非常接近,经沉降分离得到的碱液中仍然含有少量二硫化物,需要进入反抽提单元继续进行脱硫后的碱液与二硫化物的分离。

[0067] 本发明提供的含硫轻烃深度脱硫的方法,步骤(3)中,在所述反抽提单元中,将脱硫后的碱液与二硫化物易溶于其中的轻质油品如汽油等在所述两相混合反应器内接触,实现脱硫后的碱液与其中夹带的二硫化物的分离,得到再生碱液。经反抽提单元的沉降设备,再生碱液与含二硫化物的轻质油品分离,将所述再生碱液循环回所述碱洗单元进行轻烃脱硫。在所述反抽提单元中使用本发明所述的两相混合反应器的操作方法与碱洗单元的操作方法相似,本发明在此不再赘述。

[0068] 优选地,步骤(3)中反抽提单元的反应条件包括:反应温度为25-80℃,反应压力为0.2-2MPa。优选地,步骤(3)中反抽提单元中,作为连续相的碱液在混合流道入口处的表观流速为0.5-20m/s,更优选为4-10m/s。作为分散相的轻烃在分散相入口的表观流速为0.2-5m/s,更优选为0.3-3m/s。

[0069] 根据轻烃中的酸性含硫物质的浓度和轻烃的处理量,可以将本发明提供的两相混合反应器进行单台或者多台联合使用。当采用多台两相混合反应器串联形式使用时,各台两相混合反应器中的反应条件可以相同或不同。

[0070] 以下参照附图具体说明本发明提供的轻烃脱硫方法及装置的优选实施方式,本发明并不因此而受到任何限制。

[0071] 附图1为两相混合反应器的结构示意图,如附图1所示,所述的两相混合反应器中包括依次相通的连续相入口1、分布室7、两相混合区、分流混合区、收集室9和产物出口12,还包括分散相入口(图中未标出),其中分布室7中设置分布构件8,所述的两相混合区由5个两相混合单元组成,所述的分流混合区内设置多个分流构件6将分流混合区内分割成网状的交叉流道。附图2为附图1中两相混合反应器A-A面的剖视图,如附图2所示,所述的两相混合单元包括与连续相入口相通的混合流道5和设置于所述的混合流道侧部的分散相流道2,所述的混合流道5经设置于混合流道壁4上的分布孔3与所述的分散相流道2相通,所述的分散相流道2的入口的设置使得分散相流道中流体流动方向与混合流道5中的流动方向相反,所述的分流混合区内设置分流构件6;所述的混合流道5的出口与所述分流混合区相通,所述分流混合区的交叉流道的出口与收集室相通,收集室连通产物出口。待混合的两相流体中的一相经连续相入口进入所述的两相混合反应器,另一相引入分散相入口,两相在所述的两相混合区内初步混合及反应后,迅速进入分流混合区内进一步混合,混合后的两相混合物进入收集室,并经所述的产物出口引出。

[0072] 附图3为本发明提供的轻烃脱硫方法的流程示意图,如图3所示,将再生碱液15和

含硫轻烃13引入碱洗单元14中,在所述碱洗单元14内,含硫轻烃13中的酸性含硫物质与NaOH反应生成含硫钠盐,并且含硫钠盐溶解于碱液中。经过碱洗单元14的含硫轻烃13进入沉降单元16与其中夹带的碱液进行充分分离后得到脱硫轻烃22,脱硫轻烃22进入后续的水洗精制等过程进行继续处理。来自碱洗单元14的碱液与由沉降单元16排出的碱液一起形成混合碱液23进入氧化再生单元17中,与含氧气体20进行接触。在氧化再生单元17的反应器内,碱液中的含硫钠盐与含氧气体20反应,将碱液中的含硫钠盐转化为二硫化物,得到脱硫后的碱液。由氧化再生单元17排出的脱硫后的碱液进入反抽提单元18继续进行脱硫后的碱液与二硫化物的分离。在所述反抽提单元18中,脱硫后的碱液与轻质油品19接触,实现脱硫后的碱液与其中夹带的二硫化物的分离,得到再生碱液15和含硫化物的轻质油品21。将所述再生碱液15循环回所述碱洗单元14进行轻烃脱硫。

[0073] 需要特别说明的是,再生碱液能够与新鲜碱液一起引入本发明的两相混合单元的分散相流道中,本发明的图3中未示出新鲜碱液,但是这是本领域技术人员公知的。

[0074] 本发明提供的轻烃脱硫方法及装置还具有如下具体的优点:

[0075] 本发明提供的轻烃脱硫方法中液/液两相在两相混合反应器内高速混合,既可以强化两相间的传质,又可以强化分离过程。实现了轻烃深度脱硫,可将轻烃中的酸性含硫化合物浓度降至10ppm甚至更低水平,脱硫率可达90%以上。两相混合反应器内两相表观流速高,不易发生流道堵塞的问题。利用体系界面张力高的特点,不必使用表面活性物质,两相混合反应器内避免了乳化问题,便于反应后分相和进行后续处理。另外,本发明提供的两相混合反应器在使用过程中不易堵塞,能够长期运转。本发明提供的轻烃脱硫装置采用两相混合反应器,具有装置体积小、处理量大的特点。

[0076] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中,在没有特别说明的情况下,所使用的各种材料均来自商购。

[0077] 实施例1

[0078] 含有硫醇的液化气和碱液在碱洗单元内接触,硫醇与NaOH反应生成硫醇钠并溶于碱液中。由碱洗单元排出的液化气进入沉降单元与其夹带的部分碱液分离后完成脱硫醇的目的。由沉降单元排出的碱液进入氧化再生单元,在填料鼓泡床反应器内,碱液与空气接触反应,将硫醇钠转化为二硫化物。由氧化再生单元排出的脱硫后的碱液进入反抽提单元,与汽油接触,脱除所夹带的二硫化物,得到再生碱液。由反抽提单元排出的再生碱液循环回碱洗单元参与液化气脱硫过程。

[0079] 所选液化气取自中国石油化工股份有限公司武汉分公司,其体积百分组成如表1所示。

[0080] 表1液化气烃类体积百分组成

[0081]

	正构烷烃	异构烷烃	烯烃
C2	2.35	0	1.05
C3	44.66	0	15.96
C4	15.73	5.89	12.87
C5	0	1.49	0

[0082] 液化气中的总硫含量采用SH/T 0222-92提供的方法分析,酸性硫醇的组成采用

GC-SCD色谱(PONA柱)测定。所测硫醇总量的质量组成为甲硫醇占70.3%，乙硫醇占24.4%，丙硫醇占5.3%。

[0083] 碱洗单元与反抽提单元所采用的两相混合反应器如图1所示。两相混合反应器中包括5个两相混合单元，对于碱洗单元，含有硫醇的液化气经由连续相入口1进入两相混合反应器的含有分布构件8的分布室7内，并且由混合流道入口11进入混合流道5。浓度为15wt%的NaOH水溶液由分散相流道经分布孔3形成液滴进入混合流道5，垂直于碱液流动方向的分散相流道的横截面积为 15mm^2 ，垂直于轻烃流动方向的混合流道的横截面积为 3mm^2 ，混合流道的长度为200mm，分流混合区与两相混合区的长度比为2:1。分布孔3的数量为4个，分布孔深度为1.0mm，按照碱液在分散相流道中的流动方向，各个分布孔的孔径分别为0.9mm、1.0mm、1.1mm和1.2mm，相邻两个分布孔的中心距离均为23mm。在进入混合流道5之前，液化气与碱液的流动方向为逆流，分散相流道的一端为封闭端。交叉流道结构尺寸与混合流道相同。碱洗单元采用两台两相混合反应器串联使用的方式，按照物流方向，第一级两相混合反应器中的温度为 50°C ，压力为1.2MPa；第二级两相混合反应器中的温度为 50°C ，压力为0.8MPa。

[0084] 液化气在混合流道入口处的表观流速为6m/s，碱液在分散相流道入口处的表观流速为0.8m/s，液化气中硫醇的含量为1000ppm。液化气与碱液两相在混合流道中充分混合传质后，进入交叉流道继续混合反应，然后进入收集室9，并且从产物出口12引出反应器，进入后续的分离设备进行分离。

[0085] 由第一级两相混合反应器流出流体进行分离后，液化气进入第二级两相混合反应器继续进行脱硫，由第二级两相混合反应器排出的流体经过分离后，液化气流出碱洗单元。经过碱洗单元的液化气中，硫醇的含量为7.8ppm，脱硫率为99.22wt%。

[0086] 反抽提单元中也采用两台两相混合反应器串联使用，且两相混合反应器的结构与碱洗单元的两相混合反应器结构相同。第一级两相混合反应器的温度为 50°C ，压力为1.0MPa，第二级两相混合反应器的温度为 50°C ，压力为0.6MPa。碱液在混合流道入口处的表观流速为6m/s，汽油在分散相流道入口处的表观流速为1.2m/s。脱硫后的碱液中夹带有二硫化物，硫含量为322ppm。经过反抽提单元后获得的再生碱液中的硫含量为9ppm。

[0087] 由于反应体系中没有添加任何可以降界面张力的表面活性物质，利用体系本身高界面张力的特点，液化气与碱液在沉降设备内可迅速分相澄清，且无乳化层出现。

[0088] 实施例2

[0089] 实施例2采用本发明所述的两相混合反应器进行轻烃脱硫，具体地如下：

[0090] 实施例2的轻烃脱硫的方法与实施例1相似，两相混合反应器中也包括5个两相混合单元，所不同的是：

[0091] 本实施例中的轻烃为轻汽油，且碱洗单元和反抽提单元中均仅有一个两相混合反应器。

[0092] 所选轻汽油取自中国石油化工股份有限公司九江分公司，其烃类体积百分组成如表2所示。

[0093] 表2轻汽油烃类体积百分组成

	正构烷烃 (%)	异构烷烃 (%)	烯烃 (%)	双烯 (%)
[0094] C4	2.141	0.978	5.237	0
C5	13.368	41.388	29.821	0.039
C6	0	5.889	1.140	0

[0095] 轻汽油中的酸性硫醇总量采用GB/T 1792-1988提供的方法测定,酸性硫醇的组成采用GC-SCD色谱(PONA柱)测定。所测硫醇总量的质量组成为甲硫醇占8.89%,乙硫醇占66.7%,丙硫醇占24.4%。

[0096] 在碱洗单元中:各个两相混合单元中设置有3个分布孔,分布孔深度为1.1mm,且按照碱液在分散相流道中的流动方向,各个分布孔的孔径均为1mm,相邻两个分布孔的中心距离均为25mm。垂直于碱液流动方向的分散相流道的横截面积为20mm²,垂直于轻烃流动方向的混合流道的横截面积为6mm²,交叉流道结构尺寸与混合流道相同。混合流道的长度为500mm,分流混合区与两相混合区的长度比为1:1。两相混合反应器中的温度为45℃,压力为1.2MPa。轻汽油在混合流道入口处的表观流速为8m/s,碱液在分散相流道入口处的表观流速为0.48m/s,液化气中硫醇的含量为78ppm。

[0097] 经过碱洗单元的液化气中,硫醇的含量为2.4ppm,脱硫率为96.9wt%。

[0098] 在反抽提单元中:两相混合反应器的结构与本实施例中的碱洗单元的两相混合反应器结构相同。两相混合反应器的温度为52℃,压力为1.0MPa。碱液在混合流道入口处的表观流速为7m/s,汽油在分散相流道入口处的表观流速为2m/s。脱硫后的碱液中夹带有二硫化物,硫含量为40ppm。经过反抽提单元后获得的再生碱液中的硫含量为4ppm。

[0099] 其余均与实施例1中相同。

[0100] 对比例1

[0101] 本对比例采用与实施例2相似的方法进行,所不同的是,本对比例的两相混合反应器为串联的两个相同的T型微混和器(即分散相流道与混合流道直接垂直相交的结构),每个混合器的混合流道横截面积为4mm²,分散相流道直径为2mm。每个T型微混和器的处理能力与实施例2中使用本专利所述的两相混合反应器的一个两相混合单元相同。

[0102] 其余均与实施例1中相同。

[0103] 结果:由于T型微混合器的结构与操作条件的限制,较难实现两相的充分混合与传质,其轻汽油的脱硫率为72%,相比之下充分体现了本发明提供的两相混合反应器传质效率高和处理能力大的特点。

[0104] 对比例2

[0105] 本对比例采用与实施例2相似的方法进行,所不同的是,本对比例的两相混合反应器为填料萃取塔,塔径为250mm,塔高为2m,填料层高度为1.5m,填料为散堆拉西环,拉西环直径为16mm。。填料塔的处理能力与实施例1中使用本专利所述的两相混合反应器相同。

[0106] 其余均与实施例2中相同。

[0107] 结果:碱洗单元的萃取塔的脱和反抽提单元的萃取塔的分离性能数据与实施2比较接近,但是本发明提供的两相混合反应器在单位横截面积上的连续相负荷相当于萃取塔的1500倍以上,相比之下充分体现了本发明提供的两相混合反应器体积小、处理能力大、传

质效率高的特点。

[0108] 从本发明的实施例1和2和对比例1和2的结果可以看出,采用本发明的两相混合反应器进行轻烃脱硫时,取得的脱硫效果明显比现有技术的脱硫效果好。

[0109] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0110] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0111] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

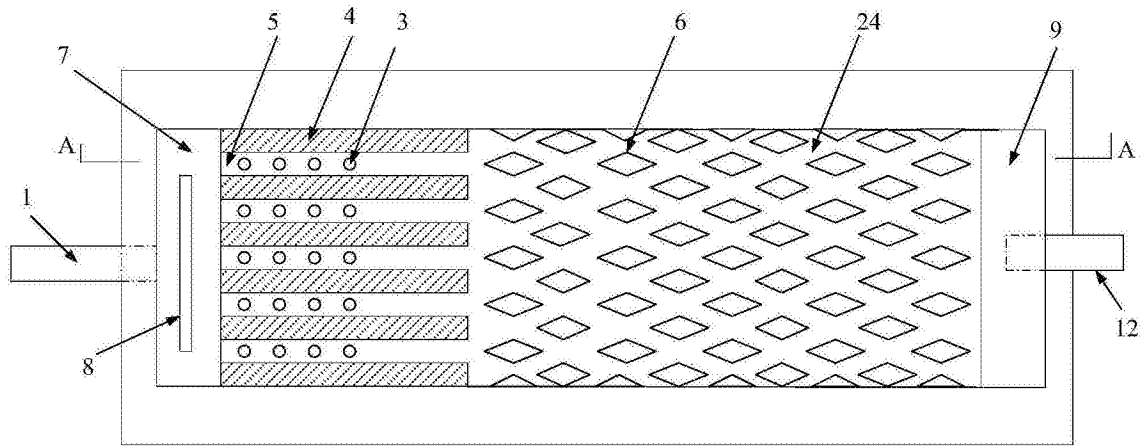


图1

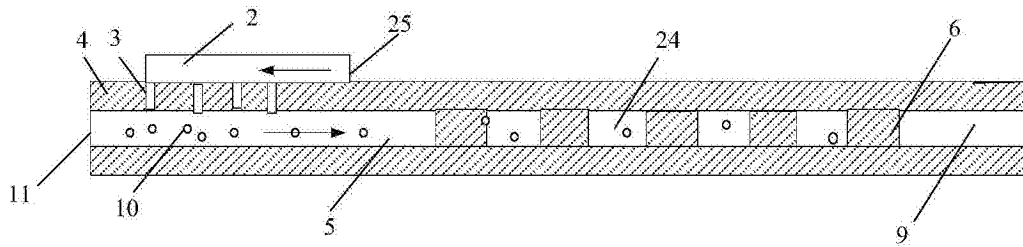


图2

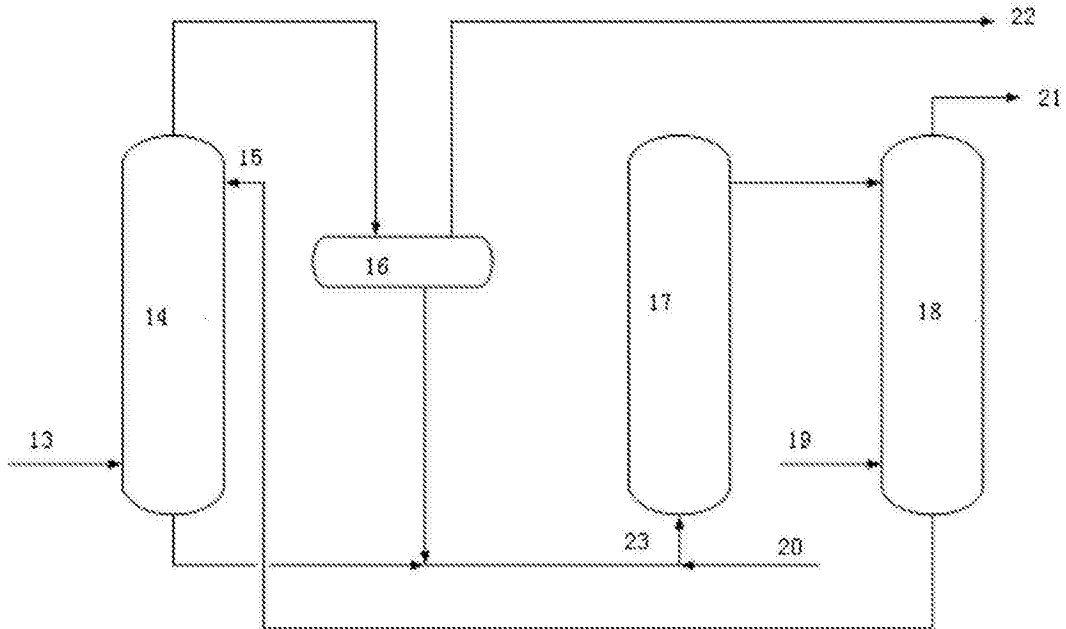


图3