



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104640805 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201480002438. 1

C01B 17/16(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 01. 24

B01D 53/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

13/801, 029 2013. 03. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/012905 2014. 01. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/143414 EN 2014. 09. 18

(71) 申请人 雪佛龙美国公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 B·E·雷诺德斯

(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 11038

代理人 孙爱

(51) Int. Cl.

C01B 3/00(2006. 01)

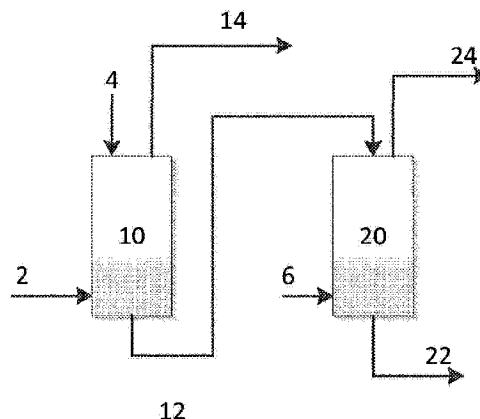
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

来自炼油厂富胺的用于催化剂硫化的硫化氢物流

(57) 摘要

公开了生产富含 H₂S 的 H₂ 气体物流而不需要压缩 H₂S 的方法。降低加氢处理装置的富胺的滑流的压力和用含氢气体汽提。通过调节汽提压力和 / 或氢气速率可以容易控制所得气体物流的 H₂S 含量。富含 H₂S 的 H₂ 气体物流适合硫化催化活性金属。



1. 适合于催化剂硫化的富含硫化氢的氢气物流的生产方法, 该方法包括:
 - (a) 从加氢处理区中获得至少一部分含硫化氢的高压酸气物流;
 - (b) 在接触区中使所述酸气物流与胺的水溶液接触以提供贫含硫化氢的顶部气体物流和作为流出物底部物流的富含硫化氢的胺溶液;
 - (c) 在再生区中使至少一部分富含硫化氢的胺溶液与氢气接触; 和
 - (d) 从再生区顶部回收适合于催化剂硫化的富含硫化氢的氢气物流。
2. 权利要求 1 的方法, 其中所述加氢处理区是加氢裂化区。
3. 权利要求 1 的方法, 其中接触区内的条件包括 100-200° F (38-93°C) 的温度和 1500-3000psig (10.3-20.7MPa) 的压力。
4. 权利要求 1 的方法, 其中胺的水溶液内的胺量为 20-50wt. %。
5. 权利要求 4 的方法, 其中所述胺选自单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、甲基二乙醇胺 (MDEA)、二异丙醇胺 (DIPA) 和它们的混合物。
6. 权利要求 1 的方法, 其中所述富含硫化氢的胺溶液具有 0.20-0.50 的硫与氮的摩尔比。
7. 权利要求 1 的方法, 其中所述富含硫化氢的胺溶液具有 0.35-0.45 的硫与氮的摩尔比。
8. 权利要求 1 的方法, 其中所述再生区内的条件包括 225-500° F (107-260°C) 的温度和 300-800psig (2.2-5.6MPa) 的压力。
9. 权利要求 1 的方法, 其中所述再生区内的条件包括 240-275° F (115-135°C) 的温度和 400-600psig (2.9-4.2MPa) 的压力。
10. 权利要求 1 的方法, 其中所述再生区内氢气与富含硫化氢的胺溶液的流量比为 0.010-0.020。
11. 权利要求 1 的方法, 其中所述再生区内氢气与富含硫化氢的胺溶液的流量比为 0.010-0.015。
12. 权利要求 1 的方法, 其中所述富含硫化氢的氢气物流包含 5-10vol. % 的硫化氢。

来自炼油厂富胺的用于催化剂硫化的硫化氢物流

技术领域

[0001] 本发明公开内容主要涉及生产富含硫化氢的氢气物流。这些物流可以有利地用于各种目的,例如催化活性金属的硫化。

背景技术

[0002] 石油工业日益转向重质石油、残油、煤和沥青砂作为原料源。由这些重质材料衍生的原料含有比由更常规原油衍生的原料更多的硫和氮,从而要求大量的提质加工,以便从中获得可用的产品。通过加氢处理工艺实现提质加工或精炼,即在加氢处理催化剂存在下,用氢气处理各种馏分或全重质进料或原料,将至少一部分进料或原料转化成较低分子量的烃,或者除去不想要的组分或化合物或将它们转化成无害或不太有害的化合物。

[0003] 这些加氢处理反应常用的催化剂包括如在氧化铝上的钼酸钴、在氧化铝上的镍、镍促进的钼酸钴和钨酸镍等材料。美国专利 Nos. 4, 824, 821 和 5, 484, 755 和 7238, 273 公开了高活性浆液形式的加氢处理催化剂。通过在高达 5000psi (34.5MPa) 的压力下,用硫化氢 (H_2S) 气体硫化第 VIB 族金属化合物的含水混合物,由该金属化合物生产该催化剂。美国专利 Nos. 7, 754, 645 和 7, 410, 928 公开了一种加氢处理催化剂和制备该催化剂的方法。通过使至少第 VIB 族金属化合物与促进剂金属化合物反应,用硫化剂硫化该中间体混合物,然后使硫化的催化剂前体与烃稀释剂混合来制备本体浆液型催化剂。

[0004] 用含 H_2S 的氢气物流硫化催化剂来制备高活性浆液催化剂常常要求高压和高 H_2S 浓度(例如,530vol. % H_2S)。尽管在充足的压力下常常可获得氢气 (H_2),但在充足的压力下通常不能获得 H_2S 。在所要求的高 H_2S 浓度下压缩 H_2S 或含 H_2S 的 H_2 气体物流是昂贵的且产生不希望的健康和安全问题。此外,按这种用途的需求生产 H_2S 的成本比若它可以作为其中 H_2S 无价值的炼油厂的副产物获得要高得多。

[0005] 由于在典型精炼设备中不可获得合适的富含 H_2S 的高压 H_2 气体物流,因此目前的方法是从胺再生器中获得 H_2S ,使它与 H_2 混合,并压缩到所要求的压力。该方法最小化 H_2S 的成本,但不能避免压缩富含 H_2S 的气体(例如,酸气)的成本和安全担忧。其它含 H_2S 的高压 H_2 气体物流具有不足和/或不受控的 H_2S 水平且常常含有不希望的污染物。

[0006] 仍然需要在所需的高压下直接生成富含 H_2S 的 H_2 气体物流的方法以及便利的方式来控制 H_2S 浓度和总速率而不需要压缩酸气。本发明的各种实施方案满足这一需求。

发明内容

[0007] 在一个方面,本发明是适合于催化剂硫化的富含硫化氢的氢气物流的生产方法,该方法包括:(a) 从加氢处理区中获得至少一部分含硫化氢的高压酸气物流;(b) 在接触区中使所述酸气物流与胺的水溶液接触以提供贫含硫化氢的顶部气体物流和作为流出物底部物流的富含硫化氢的胺溶液;(c) 在再生区中使至少一部分富含硫化氢的胺溶液与氢气接触;和(d) 从再生区顶部回收适合于催化剂硫化的富含硫化氢的氢气。

[0008] 在常规方法中,使来自高压加氢处理装置的酸气循环物流与胺溶液接触以吸收

H₂S,使所得富含 H₂S 的胺降低到非常低的压力和加热塔内再生。然而,这一方法可仅仅生成要求再压缩的低压 H₂S 气体物流。在本发明的一个实施方案中,使高压下富含 H₂S 的胺的滑流降低到低压和用热 H₂ 气体汽提,以提供具有充足 H₂S 含量和适合于催化剂硫化的压力的富含 H₂S 的氢气物流而不需要再压缩。

[0009] 相对于生产富含 H₂S 的 H₂ 气体物流的常规方法,本文公开方法的一个优点是所需的 H₂S 量是通常在典型精炼加氢处理装置的富胺溶液中可获得的一小部分。本文公开方法的另一优点是可以控制所生产的富含 H₂S 的氢气物流的 H₂S 含量,这有助于它在催化剂硫化中的使用。

附图说明

[0010] 图 1 是描述制备富含硫化氢的氢气物流的一个实施方案的流程图。

[0011] 图 2 是本发明公开内容的富胺汽提塔的示意图。

具体实施方式

[0012] 图 1 描述了制备适合于催化剂硫化的富含硫化氢的氢气物流的一个实施方案。在图 1 中,示出了接触容器 10。接触容器可以是实现气体物流和液体物流之间紧密接触的任何合适类型。在 Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第 8 版, 第 14 部分 (2008) 中描述了合适的气/液接触器且包括如板式塔或填料塔或气体洗涤塔。

[0013] 通过气体入口管线 2 将含硫化氢 (H₂S) 的高压酸气物流引入接触区 10 下部,通过胺的水溶液入口管线 4 将胺的水溶液引入接触区 10 上部。贫含 H₂S 的气体物流通过管线 14 除去,和若适合地降低 H₂S 含量,则被排放用于进一步处理、用作工艺物流等。

[0014] 酸气物流源可以是来自感兴趣的炼油厂内任何高压处理装置的循环物流。如本文中所使用的,术语“高压”是指至少 1500psig(10.3MPa) 例如 1500-3000psig(10.3-20.7MPa) 的气体压力。在一个实施方案中,酸气物流是来自加氢处理区的循环物流。在另一实施方案中,酸气物流是来自加氢裂化区的循环物流。

[0015] 在一个实施方案中,接触区内的条件包括 100-200° F(38-93°C) 的温度。

[0016] 在一个实施方案中,酸气物流含有 1-10vol. % H₂S 和 50-90vol. % 的氢气 (H₂), 和其余部分主要是轻质烃 (例如,甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等)。

[0017] 在一个实施方案中,胺的水溶液内的胺存在量为 5-60wt. % (例如,20-50wt. %, 或 25-45wt. %)。适合的胺包括单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、三乙醇胺 (TEA)、甲基二乙醇胺 (MDEA)、二异丙醇胺 (DIPA)、二乙二醇胺 (DGA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)、三(羟甲基)氨基甲烷 (Tris) 和乙氧基乙醇-叔丁基胺 (EETB)。在一个实施方案中,胺选自单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、甲基二乙醇胺 (MDEA)、二异丙醇胺 (DIPA) 及其混合物。在另一实施方案中,胺是二乙醇胺 (DEA)。

[0018] 在一个实施方案中,贫含 H₂S 的气体物流具有小于 35ppmv (例如,0.01-30ppmv)、或小于 25ppmv (例如,0.01-20ppmv)、或小于 15ppmv (例如,0.01-10ppmv、0.05-3.5ppmv、或 0.1-1ppmv) 的总 H₂S 浓度,基于总气体物流。

[0019] 再次参考图 1,将富含 H₂S 的胺溶液从接触区 10 底部抽出并通过管线 12 引入再生区 20 上部。氢气通过气体入口管线 6 引入再生区 20 下部。当使富含 H₂S 的胺溶液与氢气

接触时,至少一部分所吸收的 H_2S 气体被释放以生产半富胺溶液和富含 H_2S 的氢气物流。将半富胺溶液经再生区底部通过管线 22 除去用于进一步处理。将顶部富含 H_2S 的氢气物流通过管线 24 从再生区 20 上部回收。

[0020] 氢气源基本上可以是不含大量杂质的任何含氢气体。氢气可以来自于制氢装置、加氢处理装置内的循环气体等。

[0021] 在一个实施方案中,富含 H_2S 的胺溶液具有 0.20-0.50 的硫与氮的摩尔比。在另一实施方案中,富含 H_2S 的胺溶液具有 0.35-0.45 的硫与氮的摩尔比。

[0022] 在一个实施方案中,半富胺溶液具有小于 0.30 的硫与氮的摩尔比。在另一实施方案中,半富胺溶液具有 0.10-0.30 的硫与氮的摩尔比。

[0023] 在一个实施方案中,再生区内的条件包括 225-500 ° F(107-260 ° C) 的温度和 300-800psig(2.2-5.6MPa) 的压力。在另一实施方案中,再生区内的条件包括 240-275 ° F(115-135 ° C) 的温度和 400-600psig(2.9-4.2MPa) 的压力。

[0024] 在一个实施方案中,再生区内氢气与富含 H_2S 的胺的流量比为 0.010-0.020。在一个实施方案中,再生区内氢气与富含 H_2S 的胺的流量比为 0.010-0.015。

[0025] 在一个实施方案中,富含 H_2S 的氢气物流包含 1-20vol. % 的 H_2S 。在另一实施方案中,富含 H_2S 的氢气物流包含 5-10vol. % 的 H_2S 。

[0026] 图 2 是描述再生区 20 的一个实施方案的示意图,其中再生区是富胺汽提塔。调整该汽提塔以作为填料塔以及气-液分离器。该汽提塔通常分成多个段。例如,在图 2 中描述了三个段,亦即第一段(“回收段”)23、第二段(“胺汽提段”)26 和第三段(“气-液分离器段”)29。胺汽提段 26 置于回收段 23 和气-液分离器段 29 之间,胺汽提段 26 与回收段 23 和气-液分离器段 29 流体连通。溶剂入口管线 12 和气体出口管线 24 与第一段 23 流体连通。富含 H_2S 的胺溶液经管线 12 进入汽提塔的第一段 23 内。

[0027] 第二段 26 包括置于其内的一种或多种填料(未示出)。如本文中所使用的,术语“填料”可以包括但不限于一类或多类规整和/或无规形材料。适合的填料可包括一种或多种金属、金属合金、陶瓷、复合材料或其它非金属、聚合物、玻璃或其任何组合。可商购的规整填料的说明性实例包括但不限于由 Koch-Glitsch Corporation 制造的 **Flexipac**[®] 和 **Gempak**[®] 规整填料、由 Cannon Instrument Company 制造的 **Pro-Pak**[®] 规整填料、波纹片、皱褶片、金属网、栅板、金属丝、整块蜂窝状结构或其任何组合。在填料上方和下方安装的筛网载体 27 将它保持在适当位置。在一个实施方案中,富胺汽提塔 20 包括 40-60vol. % 的填料。

[0028] 氢气经管线 6 和 6' 进入汽提塔的第三段 29 内。管线 6 位于气-液分离器段内目标液面的上方和位于汽提塔第二段内的填料的下方。在正常操作期间,管线 6' 浸没在液体内。对于所使用的条件来说,将通过管线 6 和 6' 每一个的氢气速率设为目标速率的约 50%。汽提塔第三段内的液面通过第三段液面内部的 CPT 池(未示出)来测量,并提供用于液面控制的阀门 25。将废胺通过汽提塔底部经管线 22 除去用于进一步处理。

[0029] 实施例

[0030] 下面的说明性实施例为非限制性的。

[0031] 实施例 1-3

[0032] 在三组条件下生成富含 H_2S 的胺物流并用氢气汽提。在表 1 中列出了所得富含 H_2S 的氢气物流的条件和性能。

[0033] 表 1

[0034]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
<u>操作条件</u>			
温度 (°F)	257	258	258
压力 (psig)	491	494	408
物流上的时间 (d)	5	5	4
<u>加入反应器装置中的新鲜 DEA</u>			
计算的速率 (g/h)	1504	1493	1339
DEA 含量 (wt. %)	30	30	30
<u>到达汽提塔的 H₂</u>			
速率 (SCF/h)	10.0	8.0	8.0
<u>到达汽提塔的 DEA</u>			
计算的速率 (g/h)	1580	1574	1413
S (wt. %)	4.93	4.82	5.31
S 负荷 (mol S/mol N)	0.39	0.39	0.43
<u>离开汽提塔的 DEA</u>			
测量的速率 (g/h)	1557	1548	1385
S (wt. %)	3.21	3.33	3.13
S 负荷 (mol S/mol N)	0.25	0.26	0.25
<u>硫质量平衡</u>			
来自富含 DEA 到达汽提塔的 S (g/h)	77.9	75.8	74.7
作为气体内 H ₂ S 离开的 S (g/h)	22.0	24.2	26.9
残留在 DEA 内的 S (g/h)	50.0	51.6	43.4
S 质量平衡 (%)	92	100	94
S 除去比	28.3	32.0	36.1
<u>富含 H₂S 的 H₂ 物流</u>			
速率 (SCF/h)	9.99	7.83	7.97
H ₂ S 含量 (vol. %)	5.77	8.05	8.81

[0035] 在所研究的三个条件下,成功生产了含有 5.8-8.8vol. % H₂S 的氢气物流。而且,这些物流与硫化催化活性金属可靠使用的典型气体物流相配。结果证明,可通过调节汽提

压力和 / 或氢气速率来控制 H_2S 的浓度。可在较低的压力和 / 或氢气速率下获得氢气物流内较高的 H_2S 浓度。

[0036] 对于本说明书和所附权利要求的目的来说,除非另有说明,在本说明书和权利要求中所使用的表示量、百分比或比例的所有数值以及其它数值要被理解为在所有情况下通过术语“约”被调整。因此,除非相反地指出,在下述说明书和所附权利要求中列出的数值参数是近似值,它可随探寻要获得的所需性能而变化。要注意,如在本说明书和所附权利要求中所使用的,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括多个指代,除非清楚且毫无疑问地限制为一个指代。如本文中使用的,术语“包括”和它的语法变体为非限制性的,使得在列举中提及的项目不排除可被替代或者添加到所列项目中的其它类似项目。如本文中使用的,术语“包括”是指包括跟随该术语而确定的要素或步骤,但是任何这种要素或步骤不是穷举的,和一个实施方案可包括其它要素或步骤。

[0037] 除非另有指出,提及可从中选择单一组分或组分混合物的一类要素、材料或其它组分意在包括所列举组分及其混合物的所有可能的子类组合。

[0038] 可取得专利权的范围通过权利要求来定义,且可包括对于本领域技术人员来说出现的其它实施例。若它们不具有与权利要求的文字语言不同的结构要素,或者若它们包括与权利要求的文字语言没有实质差别的等效结构要素,则这些其它实施例在权利要求的范围内。在与本文一致的程度上,本文中提到的所有引证在此通过参考引入。

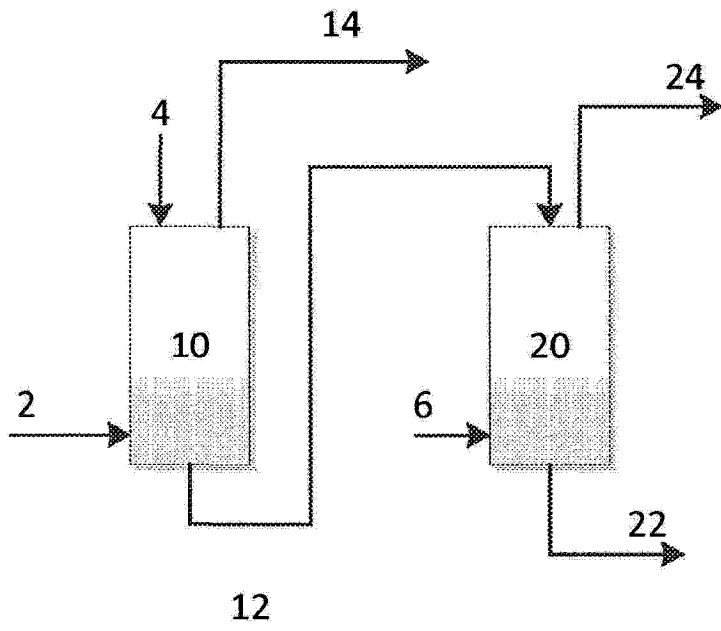


图 1

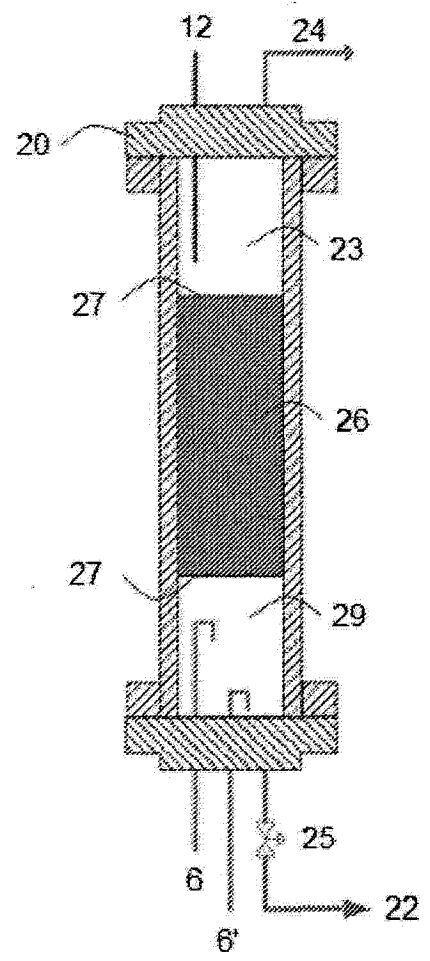


图 2