



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104302735 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201380025913. 2 *C10G 65/00* (2006. 01)
 (22) 申请日 2013. 04. 23 *C10G 69/00* (2006. 01)
 (30) 优先权数据 *B01D 3/00* (2006. 01)
 13/475, 075 2012. 05. 18 US *B01D 19/00* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 11. 18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/037676 2013. 04. 23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/173028 EN 2013. 11. 21

(71) 申请人 环球油品公司
地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 D·A·艾岑加 M·范维斯
P·C·斯塔西

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.
C10G 1/00 (2006. 01)
C10G 3/00 (2006. 01)

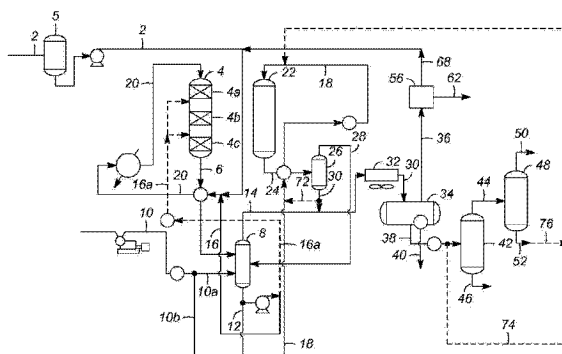
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

具有改良的增强的热分离器系统的分离方法

(57) 摘要

描述了具有改良的增强的热分离器系统的分离方法。该方法消除不理想的夹带,同时容许增强的仅净液体汽提。改良的增强的热分离器系统将热分离器与热汽提塔结合。



1. 分离第一反应区流出物的方法,其包括:
 - 将第一反应区流出物 (6) 在第一蒸气-液体分离器 (80) 中分离成蒸气流 (82) 和液流 (84);
 - 将液流 (84) 划分成再循环部分 (88) 和产物部分 (90);
 - 将液流 (84) 的产物部分 (90) 在汽提塔 (8) 中用汽提气汽提成顶部蒸气流 (14) 和底部料流 (12);
 - 将底部料流 (12) 引入第二反应区 (22) 中;和
 - 使液流 (84) 的再循环部分 (88) 再循环至第一反应区 (4) 中。
2. 根据权利要求 1 的方法,其进一步包括:
 - 将来自第二反应区 (22) 的流出物 (24) 在第二蒸气-液体分离器 (26) 中分离成第二蒸气流 (28) 和第二液流 (30);
 - 将至少一部分第二蒸气流 (28) 作为至少一部分汽提气引入汽提塔 (8) 中。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中汽提气由至少一部分第二蒸气流 (28) 组成。
4. 根据权利要求 2 的方法,其进一步包括:
 - 将来自第二蒸气-液体分离器 (26) 的第二液流 (30) 与来自第一蒸气-液体分离器 (80) 的蒸气流 (82)、来自汽提塔 (8) 的顶部蒸气流 (14) 或二者结合;
 - 将经结合料流冷却;
 - 将经冷却的经结合料流在第三蒸气-液体分离器 (34) 中分离成第三蒸气流 (36) 和第三液流 (38);和
 - 将第三液流 (38) 分馏。
5. 根据权利要求 1 的方法,其进一步包括:
 - 将来自第二反应区 (22) 的流出物 (24) 在第二蒸气-液体分离器 (26) 中分离成第二蒸气流 (28) 和第二液流 (30);
 - 将第二液流 (30) 与来自第一蒸气-液体分离器 (80) 的蒸气流 (82)、来自汽提塔 (8) 的顶部蒸气流 (14) 或二者结合;
 - 将经结合料流冷却;和
 - 将经冷却的经结合料流在第三蒸气-液体分离器 (34) 中分离成气流 (36) 和烃液流 (38)。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中第一蒸气-液体分离器 (80) 在 40-350℃ 的温度下运行。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中第一蒸气-液体分离器 (110) 的出口位于汽提塔 (115) 的最高液体入口水平以上的水平。
8. 根据权利要求 7 的方法,其中存在与液流 (130) 的再循环部分 (135) 流体连通的泵 (145)。
9. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中在将液流划分以前,存在与液流 (230) 流体连通的泵 (245)。
10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中第一反应区 (4) 为脱氢反应区且第二反应区 (22) 为异构化区。

具有改良的增强的热分离器系统的分离方法

[0001] 优先权陈述

[0002] 本申请要求 2012 年 5 月 18 日提交的美国申请 No. 13/475, 075 的优先权, 通过引用将其内容全部并入本文中。

发明领域

[0003] 本发明一般性地涉及氢加工技术, 更特别地, 涉及包括改良的增强的热分离器系统的分离方法。

[0004] 发明背景

[0005] 提出在反应器流出物系统中使用增强的热分离器 (EHS) 的各种氢加工技术。EHS 的功能是从液相反应器流出物流中汽提出一定量的轻材料。EHS 通常结合在填充汽提塔或塔板汽提塔内将再循环蒸气与液体的粗分离, 这实现另外的蒸气汽提。

[0006] 然而, 供入 EHS 中的液体组分可包含不需要汽提的再循环液体。在这种情况下, 所需汽提蒸气的量可限制系统的性能。另外, 存在来自粗分离段的液滴夹带的高风险。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明一方面为分离第一反应区流出物的方法。在一个实施方案中, 该方法包括将第一反应区流出物在第一蒸气-液体分离器中分离成蒸气流和液流。将液流划分成再循环部分和产物部分。将液流的产物部分在汽提塔中用汽提气汽提成顶部蒸气流和底部料流。将底部料流引入第二反应区中, 且液流的再循环部分再循环至第一反应区中。

[0009] 附图简述

[0010] 图 1 为对包含增强的热分离器的氢加工方法的一个实施方案的阐述。

[0011] 图 2 为对图 1 的氢加工方法的阐述, 包括改良的增强的热分离器系统。

[0012] 图 3 为对改良的增强的热分离器系统的一个实施方案的阐述。

[0013] 图 4 为对改良的增强的热分离器系统的另一实施方案的阐述。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明涉及改良的增强的热分离器系统, 其消除不理想的夹带, 同时容许增强的仅净液体的汽提。该系统结合热分离器与热汽提塔。

[0016] 系统中的第一组件是热分离器 (例如蒸气-液体分离器) 以实现粗液体和蒸气分离。通过具有分离的容器, 可使用传统蒸气-液体分离设计操作以确保具有最小夹带的良好分流。热分离器通常在 40-350°C, 或者 150-250°C, 或者 180-220°C 的温度下操作。热分离器理想地在会保持烃组分为液体形式的温度下操作。尽管热分离器可在低至 40°C 的温度下运行, 较低的温度降低系统的能量效率。

[0017] 然后将来自热分离器的液体分流成经再循环的再循环液流和供入热汽提塔中的净液流。对于固定量的汽提蒸气, 热汽提塔在汽提净液体方面与汽提经结合的再循环和净液体相比更有效。

[0018] 可将热汽提塔的温度控制在有限范围内以实现所需分离, 且在改良的增强的分离器系统以前和以后可将压力保持在与反应区相同的压力下, 以使投资和操作成本最小

化。热高压氢气汽提塔可在 689 绝对 kPa(100psia) 至 13,790 绝对 kPa(2000psia) 的压力和 40-350℃ 的温度下操作。在另一实施方案中,热高压氢气汽提塔可在 1379 绝对 kPa(200psia) 至 4826 绝对 kPa(700psia), 或者 2413 绝对 kPa(350psia) 至 4882 绝对 kPa(650psia) 的压力以及 50-350℃ 的温度的条件下操作。热高压氢气汽提塔可在与反应区基本相同的压力下操作。“基本”意指热高压氢气汽提塔的操作压力在反应区的操作压力的 1034 绝对 kPa(150psia) 内。例如,在一个实施方案中,热高压氢气汽提分离区比反应区小不多于 1034 绝对 kPa(150psia)。

[0019] 图 1 阐述了包括未改良 EHS 的氢加工方法的一个实例。如所示,方法以原料料流 2 开始,其可传送通过任选进料平衡罐。将原料料流 2 与再循环气流 68 和再循环料流 16 结合以形成经结合进料料流 20,使所述经结合进料料流 20 与反应器流出物热交换,然后引入脱氧反应器 4 中。热交换可在再循环料流与进料结合以前或以后进行。脱氧反应器 4 可包含图 1 中显示为 4a、4b 和 4c 的多个床。脱氧反应器 4 包含至少一种能够催化原料的脱羧化和 / 或加氢脱氧以除去氧的催化剂。将包含脱羧化和 / 或加氢脱氧反应产物的脱氧反应器流出物流 6 从脱氧反应器 4 中移除并与包含脱氧反应器 4 的进料的料流 20 热交换。料流 6 包含主要含有柴油沸程的正链烷烃的液体组分和主要含有氢气、蒸气态水、一氧化碳、二氧化碳、丙烷以及可能的氨的气体组分。

[0020] 然后将脱氧反应器流出物流 6 送入热高压氢气汽提塔 8 中。将管线 10 中的补充氢气分成两个部分:料流 10a 和 10b。还将料流 10a 中的补充氢气引入热高压氢气汽提塔 8 中。在热高压氢气汽提塔 8 中,使用补充氢气 10a 和再循环氢气 28 将脱氧反应器流出物 6 的气体组分从脱氧反应器流出物 6 的液体组分选择性中汽提。包含氢气、蒸气态水、一氧化碳、二氧化碳和氨的经溶解气体组分选择性地分离成热高压氢气汽提器顶部料流 14。主要包含具有 8-24 的碳数且具有 60-100 的十六烷值的正链烷烃的脱氧反应器流出物 6 的其余液体组分作为热高压氢气汽提塔底部料流 12 移除。

[0021] 一部分热高压氢气汽提塔底部产物 12 形成再循环料流 16 并与可再生原料料流 2 结合以产生结合进料 20。可将另一部分再循环料流 16:任选料流 16a,直接送入脱氧反应器 4 中并在级间位置如床 4a 与 4b 之间和 / 或床 4b 与 4c 之间引入以帮助例如温度控制。料流 12 中热高压氢气汽提塔底部产物的其余部分与氢气流 10b 结合以形成结合料流 18,将所述结合料流 18 送入异构化反应器 22 中。料流 18 可与异构化反应器流出物 24 热交换。

[0022] 包含氢气气态部分和富含支化链烷烃的液体部分的异构化反应器产物在管线 24 中移取,并且在任选与料流 18 热交换以后,引入氢气分离器 26 中。来自氢气分离器 26 的顶部料流 28 主要包含氢气,其可作为汽提气的一部分再循环返回热高压氢气汽提塔 8 中。将来自氢气分离器 26 的底部料流 30 使用空气冷却器 32 空气冷却并引入产物分离器 34 中。在产物分离器 34 中,包含氢气、一氧化碳、硫化氢、二氧化碳、丙烷和氨的料流的气体部分在料流 36 中除去,同时料流的液态烃部分在料流 38 中除去。也可将水副产物料流 40 从产物分离器 34 中除去。将料流 38 引入产物汽提器 42 中,在那里将具有较高相对挥发度的组分分离成料流 44,其中将其余柴油沸程组分在管线 46 中从产物汽提器 42 中取出。将料流 44 引入分馏器 48 中,操作所述分馏器 48 以将 LPG 分离成顶部产物 50,留下石脑油底部产物 52。任选管线 72、74 或 76 中的任一个可用于使至少一部分异构化区流出物再循环返回异构化区中以提高异构化成支化链烷烃的正链烷烃的量。

[0023] 来自产物分离器 34 的蒸气流 36 包含异构化流出物的气体部分,其包含至少氢气、一氧化碳、硫化氢和二氧化碳,并送入胺吸收器系统中以将二氧化碳和硫化氢与蒸气流分离。由于氢气的成本,理想的是使氢气再循环至脱氧反应器 4 中,但不理想的是使二氧化碳或过量含硫组分循环。为将含硫组分和二氧化碳与氢气分离,使蒸气流 36 通过区 56 中的胺吸收器,也称为洗涤器。二氧化碳被胺吸收,同时氢气传送通过胺洗涤器区并进入管线 68 中以再循环至第一反应区中。使胺再生,且二氧化碳释放并在管线 62 中移除。在胺洗涤器区中,再生的胺可再循环以用于再次使用。

[0024] 热汽提塔可降低异构化反应器进料中所含的污染物。例如,表 1 显示对于包含 1100ppm(重量)N 和 1500ppm(重量)S 的进料,使用热汽提塔降低杂质的计算机模拟结果。中等汽提是汽提气的基本流速,低汽提是基本的一半,且高汽提是基本的两倍。

[0025] 表 1

[0026]

污染物	高汽提 (重量 ppm)	中等汽提 (重量 ppm)	低汽提 (重量 ppm)	无汽提 (重量 ppm)
H ₂ O	<1	~10	180	1100-1300
H ₂ S	1	~2	~2-	32-80
CO	<<1	0.1	<1	100
NH ₃	1.5	~4	~20	~30-60

[0027] 然而,在一些情况下,理想的是具有比使用单独热汽提塔可得到的更低的污染物含量。通过热分离器与热汽提塔组合,污染物的较大减少是可能的。一些污染物可减少至份每十亿份(重量 ppb)范围内的水平。一种或多种污染物的含量可以为小于 750 重量 ppb,或者小于 600 重量 ppb,或者小于 500 重量 ppb,或者小于 400 重量 ppb,或者小于 300 重量 ppb,或者小于 250 重量 ppb,或者小于 200 重量 ppb,或者小于 150 重量 ppb,或者小于 100 重量 ppb。用改良的增强的分离器系统的一些污染物减少可以比单独的热汽提塔好 10 倍,或者好 100 倍,或者好 250 倍,或者好 500 倍,或者好 1000 倍。

[0028] 改良的增强的热分离器系统实现比用热汽提塔可能的更低的污染物含量。在图 2 所示改良的增强分离器系统的实施方案中,存在热分离器 80,其为蒸气-液体分离器,其将反应器流出物流 6 分离成蒸气流 82 和液流 84。在流过泵 86 以后,液流 84 分离成再循环料流 88 和产物流 90。将再循环料流 88 送入脱氧反应器 4 中。将产物流 90 送入热汽提塔 8 中,在那里将它汽提成顶部料流 14 和底部料流 12。来自热分离器 80 的蒸气流 82 与来自热汽提塔 8 的顶部料流 14 和来自氢气分离器 26 的底部料流 30 结合,冷却并送入产物分离器 34 中。任选,可使该料流与液体海绵油料流(未显示)接触。该方法描述于美国出版物 2012/0047793 中,通过引用将其并入本文中。来自氢气分离器 26 的蒸气流 28 可提供一些或所有汽提气用于热汽提塔 8。

[0029] 例如,表 2 显示使用改良的增强的汽提系统的类似计算机模拟结果。

[0030] 表 2

[0031]

污染物	高汽提 (重量 ppb)	低汽提 (重量 ppb)
H ₂ O	<1	77
H ₂ S	<1	48
NH ₃	<1	59

[0032] 在一些情况下,评估的含量低于检测方法的极限。

[0033] 在图 3 所示改良的增强的热分离器系统的一个实施方案中,热分离器 110 升高在热汽提塔 115 以上。液体压头用于控制通向热汽提塔 115(类似于分馏塔上的侧线汽提器)中的净液体流。这使液泵容量 (CAPEX) 和效用 (OPEX) 最小化,但增加容器高度。热分离器 110 的出口在增强的热汽提塔 115 的最高液体入口以上。来自反应器的热流出物 120 流入热分离器 110 中,在那里将它分离成热分离器蒸气 125 和液流 130。将液流 130 划分成再循环液流 135 和净酸液流 140。再循环液流 135 流过再循环液泵 145。净酸液流 140 进入热汽提塔 115 中,在那里将它分离成热汽提器蒸气 150 和净经汽提液体 155。将汽提蒸气 160 引入热汽提塔 115 中。将热汽提器蒸气 150 与热分离器蒸气 125 结合以形成再循环气流 165。净经汽提液体 155 流过净液泵 170。

[0034] 在如图 4 所示改良的增强的热分离器系统的另一实施方案中,将总热分离器液体泵送使得热分离器容器高度和位置与热汽提塔无关。这提供设计的灵活性并降低容器高度。然而,它增加液泵容量和效用要求。来自反应器的热流出物 220 流入热分离器 210,在那里将它分离成热分离器蒸气 225 和液流 230。液流 230 流过总液泵 245 并分成再循环液流 235 和净酸液流 240。净酸液流 240 进入热汽提塔 215 中,在那里将它分离成热汽提器蒸气 250 和净经汽提液体 255。将汽提蒸气 260 引入热汽提器 215 中。热汽提器蒸气 250 与热分离器蒸气 225 结合以形成再循环气流 265。净经汽提液体 255 流过净液泵 270。

[0035] 改良的增强的分离器系统可以以多种方法使用。例如,它可用于由天然油和脂肪制备粗柴油的方法中。该方法涉及将具有柴油范围内的碳链长度的可再生原料脱氧以制备具有与脂肪酸链相同的碳数的正链烷烃或者如果氧通过脱羧化或脱羰除去的话少一个碳的正链烷烃。在该方法的任选第二阶段中,将一部分正链烷烃选择性异构化以改进所得柴油的冷性能。

[0036] 合适的可再生原料包括源自植物或动物的那些。这些原料中的一些称为可再生脂肪和油。术语可再生原料意指包括不同于由石油原油得到的那些的原料。可用于本发明中的可再生原料包括含有甘油酯和 FFA 的那些中的任一种。多数甘油酯为甘油三酯,但还可存在并加工单酸甘油酯和甘油二酯。这些原料的实例包括但不限于低芥酸菜子油、玉米油、豆油、油菜子油、大豆油、菜子油、妥尔油、向日葵油、大麻子油、橄榄油、亚麻子油、椰子油、蓖麻油、花生油、荞麦油、棕榈油、王锦蛇 (carinata) 油、霍霍巴油、芥子油、棉子油、麻疯果油、牛脂、黄色和棕色油脂、猪油、鲸油、奶中的脂肪、鱼油、藻油、下水道污泥等。可再生原料的其它实例包括来自麻疯树 (Jatropha curcas) (Ratanjoy、野生蓖麻、Jangli Erandi)、印度紫荆木 (Madhuca indica) (Mohuwa)、水黄皮 (Pongamia pinnata) (Karanji Honge) 和印度楝 (Azadiracta indicia) (Neem) 的不可食用植物油。典型植物或动物脂肪的甘油三酯

和 FFA 在其结构中包含具有 8-24 个碳原子的脂族烃链,其中大部分脂肪和油包含高浓度的具有 16-18 个碳原子的脂肪酸。可再生原料和石油衍生烃的混合物或共同进料也可用作原料。可使用,尤其是作为与上述原料组合的共同进料组分的其它原料组分包括废机油和工业润滑剂,废石蜡,衍生自煤、生物质或天然气的气化然后下游液化步骤如费托技术的液体,衍生自废塑料如聚丙烯、高密度聚乙烯和低密度聚乙烯的热或化学解聚的液体;以及作为副产物由石油化学和化学方法产生的其它合成油。以上原料的混合物也可用作共同进料组分。在一些应用中,使用共同进料组分的优点是将可被认为是来自石油基或其它方法的废弃物转变成对现有方法而言有价值的共同进料组分。

[0037] 可将可再生原料预处理以除去污染物,例如碱金属如钠和钾、磷、树胶和水。合适的预处理包括但不限于使可再生原料与酸、碱、萃取材料或吸附材料中的一种或多种接触。

[0038] 一个可能的预处理步骤涉及使可再生原料与离子交换树脂在预处理区中在预处理条件下接触。在一个实施方案中,离子交换树脂为酸性离子交换树脂如 Amberlyst™15,并可用作反应器中原料通过其向上或向下流过的床。

[0039] 除去污染物的另一可能方法是温和酸洗。这通过使原料与酸如硫酸、硝酸或盐酸在反应器中接触而进行。酸和原料可以以分批或连续方法接触。接触通常在环境温度和大气压力下用稀酸溶液进行。如果接触以连续方式进行,则它通常以对流方式进行。从原料中除去金属污染物的又一可能方法是使用本领域中熟知的保护床。这些可包括具有或不具有脱金属催化剂如镍或钴的氧化铝保护床。过滤和溶剂萃取技术是可使用的其它选择。

[0040] 例如如 U. S. 7, 638, 040 或 8, 038, 869 所述的氢加工是可使用的其它预处理技术,通过引用将其各自并入本文中。

[0041] 将可再生原料送入包含在一个或多个反应器中的一个或多个催化剂床的氢加工区中。在氢加工区中,原料在氢化条件下在氢气的存在下与氢化或加氢处理催化剂接触以将反应性组分如正链烷烃链的烯烃或不饱和部分氢化。氢化和加氢处理催化剂为本领域中熟知那些中的任一种,例如分散于高表面积载体上的镍或镍/钼。其它氢化催化剂包括分散于高表面积载体上的一种或多种贵金属催化元素。贵金属的非限定性实例包括分散于 γ -氧化铝、钛氧化物或活性碳上的 Pt 和 / 或 Pd。

[0042] 氢化条件包括 40-400 °C 的温度和 689 绝对 kPa(100psia) 至 13,790 绝对 kPa(2000psia) 的压力。氢化区的其它操作条件是本领域中熟知的。对于加氢脱氧,条件包括 200-400 °C 的温度和 4137 绝对 kPa(600psia) 至 8274 绝对 kPa(1200psia) 的压力。氢分压通常为大于 3450 绝对 kPa(500psia)。H₂ 与有机氧的比通常为大于 5,或者大于 7,或者大于 10。用于加氢脱氧的合适催化剂包括但不限于含镍或含镍/钼催化剂。除将原料加氢脱氧以除去氧外,上文列举的催化剂中的一些还能够催化脱羧化和脱羰。脱羧化、脱羰和加氢脱氧集合地称为脱氧反应。在一些情况下,脱羧化和脱羰可能是较不理想的,因为可再生碳原料损失到 CO 和 CO₂ 中。脱羧化条件包括 689kPa(100psia) 至 6895kPa(1000psia) 的相对低压、300-450 °C 的温度和 0.5-10hr⁻¹ 的液时空速。由于氢化是放热反应,当原料流过催化剂床时,温度提高并开始进行脱羧化和加氢脱氧。因此,预期且在本发明范围内的是所有反应在一个反应器中或在一个床中同时进行。

[0043] 作为选择,可控制条件使得氢化主要在一个床中进行且脱羧化和 / 或加氢脱氧在第二床中进行。当然,如果仅使用一个床,则氢化主要在床的前部进行,同时脱羧化 / 加氢

脱氧主要在床的中部和底部进行。最后,所需氢化可在一个反应器中进行,同时脱羧化、脱羰和 / 或加氢脱氧可在一个分开的反应器中进行。

[0044] 来自脱氧区的流出物进行至如上所述改良的增强的热分离器系统中。来自脱氧反应的反应产物包含液体部分和气体部分。液体部分包含烃级分,所述烃级分为基本所有正链烷烃且具有大浓度的 9-18 个碳原子的链烷烃。气体部分包含氢气、二氧化碳、一氧化碳、水蒸气、丙烷以及可能的硫组分如硫化氢或磷组分如磷,或氮化合物如氨。

[0045] 改良的增强的热分离器系统的一个目的是选择性地将流出物的至少一部分气体部分与流出物的液体部分分离。未将水、痕量一氧化碳、氨和二氧化碳从流出物中除去可能产生异构化区中差的催化剂性能。水、一氧化碳、二氧化碳和 / 或硫化氢在热高压氢气汽提器中用氢气选择性地汽提。用于汽提的氢气可以为干的且不含碳氧化物。

[0046] 来自脱氧反应的流出物进入热分离器中,在那里进行蒸气 - 液体分离。一部分液体再循环,同时将其余部分送入热高压汽提塔中。将蒸气冷却并送入另一蒸气 - 液体分离器中。将来自热分离器的净液体在热汽提塔中汽提,至少一部分气体组分被氢气汽提携带并分离成顶部料流。脱氧区流出物流的其余部分作为热高压氢气汽提塔底部产物移除并包含具有组分(例如具有 8-24 个碳原子的直链烃)的液态烃级分。不同的原料产生不同的链烷烃分布。热高压氢气汽提塔底部产物中的一部分该液态烃级分可用作如下文所述烃循环料流。

[0047] 可将氢气与工艺流出物分离并再循环至氢化和脱氧区中,或者氢气的量可以是氢化和脱氧反应的氢气需求的仅轻微过量 5-25%,因此不再循环。另一精炼装置如加氢裂化器可用作氢气的来源,这可潜在地消除对循环气体压缩机的需要。

[0048] 在一个实施方案中,通过使用烃至脱氧反应区中的大再循环而将所需量的氢气在较低压力下保持在溶液中。其它方法使用烃再循环以控制反应区中的温度,因为反应是放热反应。然而,再循环与原料比的范围不是基于温度控制要求,而是基于氢气溶解度要求决定的。氢气在烃产物中比它在原料中具有更大的溶解度。通过使用大的烃再循环,氢气在反应区中的结合液相中的溶解度极大地提高,且不需要较高的压力以提高溶液中的氢气量。在本发明一个实施方案中,烃再循环与原料的体积比为 2:1-8:1,或者 2:1-6:1。在另一实施方案中,该比为 3:1-6:1,在又一实施方案中,该比为 4:1-5:1。

[0049] 尽管在热高压氢气汽提塔中分离的馏分用作柴油沸程燃料,它具有差的冷流性能,因为它基本包含正链烷烃。烃级分可在异构化条件下与异构化催化剂接触以将至少一部分正链烷烃选择性地异构化成支化链烷烃以改进冷流性能。异构化区的流出物为富含支化链烷烃的料流。术语“富含”意指流出物流具有比进入异构化区中的料流更大的支化链烷烃浓度,且可包含大于 15 质量%支化链烷烃。预期异构化区流出物可包含大于 20,或者大于 30,或者大于 40,或者大于 50,或者大于 60,或者大于 70,或者大于 75,或者大于 80,或者大于 90 质量%支化链烷烃。

[0050] 异构化可在相同反应区,即以上关于脱氧所述相同反应器的分开床中进行,或者异构化可在分开的反应器中进行。为了容易描述,描述具有用于异构化反应的分开反应器的实施方案。脱氧反应区的氢气汽提产物与异构化催化剂在异构化条件下在氢气的存在下接触以将正链烷烃异构化成支化链烷烃。仅需要最小的支化,足以克服正链烷烃的冷流问题。由于得到显著支化的试图冒着不想要的裂化的风险,主要的异构化产物是单支化链烷

烃。

[0051] 链烷烃产物的异构化可以以本领域中已知的任何方式或者通过使用本领域中已知的任何合适催化剂实现。可使用一个或多个催化剂床。优选异构化以并流操作模式操作。固定床、滴流床向下流或固定床液体填充向上流模式都是合适的。例如还参见 US 2004/0230085 A1, 通过引用将其全部并入本文中。合适的催化剂包含周期表的族 VIII (IUPAC8-10) 金属和载体材料。合适的族 VIII 金属包括铂和钯, 其各自可单独或组合使用。载体材料可以为无定形或结晶的。合适的载体材料包括但不限于无定形氧化铝、钛氧化物、无定形二氧化硅 - 氧化铝、镁碱沸石、ALPO-31、SAPO-11、SAPO-31、SAPO-37、SAPO-41、SM-3、MgAPSO-31、FU-9、NU-10、NU-23、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、MeAPO-11、MeAPO-31、MeAPO-41、MeAPSO-11、MeAPSO-31、MeAPSO-41、MeAPSO-46、ELAPO-11、ELAPO-31、ELAPO-41、ELAPSO-11、ELAPSO-31、ELAPSO-41、浊沸石、钙霞石、钾沸石、氢形式的辉沸石 (stillbite)、镁或钙形式的丝光沸石, 和镁或钙形式的帕水钙石 (partheite), 其各自可单独或组合使用。ALPO-31 描述于美国专利 No. 4, 310, 440 中。SAPO-11、SAPO-31、SAPO-37 和 SAPO-41 描述于美国专利 No. 4, 440, 871 中。SM-3 描述于美国专利 Nos. 4, 943, 424 ; 5, 087, 347 ; 5, 158, 665 ; 和 5, 208, 005 中。MgAPSO 为 MeAPSO, 这是金属铝硅磷酸盐分子筛的首字母缩写, 其中金属 Me 为镁 (Mg)。合适的 MeAPSO-31 催化剂包括 MgAPSO-31。MeAPSO 描述于美国专利 No. 4, 793, 984 中, MgAPSO 描述于美国专利 No. 4, 758, 419 中。MgAPSO-31 为优选的 MgAPSO, 其中 31 意指具有结构类型 31 的 MgAPSO。具有初始减小的孔径大小的许多天然沸石 (如镁碱沸石) 可转化成适于烯烃骨架异构化的形式: 通过铵离子交换和煅烧除去结合的碱金属或碱土金属以产生基本氢形式, 如美国专利 No. 4, 795, 623 和美国专利 No. 4, 924, 027 中所教导的。用于骨架异构化的其它催化剂和条件公开于美国专利 Nos. 5, 510, 306、5, 082, 956 和 5, 741, 759 中。

[0052] 异构化催化剂还可包含选自镧、铈、镨、钆、钇、钆及其混合物的改性剂, 如美国专利 Nos. 5, 716, 897 和 5, 851, 949 所述。其它合适的载体材料包括 ZSM-22、ZSM-23 和 ZSM-35, 其在美国专利 No. 5, 246, 566 以及 Microporous Materials 2(1994)439-449 中 S. J. Miller 写作的标题为“New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization”的文章中描述为用于脱蜡。通过引用将美国专利 Nos. 4, 310, 440 ; 4, 440, 871 ; 4, 793, 984 ; 4, 758, 419 ; 4, 943, 424 ; 5, 087, 347 ; 5, 158, 665 ; 5, 208, 005 ; 5, 246, 566 ; 5, 716, 897 ; 和 5, 851, 949 的教导并入本文中。

[0053] 美国专利 Nos. 5, 444, 032 和 5, 608, 968 教导了合适的双功能催化剂, 所述催化剂由无定形二氧化硅 - 氧化铝凝胶和属于族 VIIIA 的一种或多种金属构成, 且有效用于包含多于 15 个碳原子的长链正链烷烃的加氢异构化。还可使用活性碳催化剂载体。美国专利 Nos. 5, 981, 419 和 5, 908, 134 教导了合适的双功能催化剂, 所述催化剂包含: (a) 具有选自硼硅酸盐 (BOR-B) 和硼铝硅酸盐 (Al-BOR-B) 的 β -沸石的同型多孔结晶材料, 其中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为高于 300:1 ; (b) 0.05-5 重量%的量的属于族 VIIIA 的一种或多种金属, 其选自铂和钯。Article V. Calemma 等人, App. Catal. A :Gen., 190 (2000), 207 教导了又一合适催化剂。

[0054] 异构化催化剂可以为本领域中熟知那些, 例如上文描述和引用的那些中的任一种。异构化条件包括 150-360 °C 的温度和 1724 绝对 kPa (250psia) 至 4726 绝对

kPa(700psia) 的压力。在另一实施方案中,异构化条件包括 300-360°C 的温度和 3102 绝对 kPa(450psia) 至 3792 绝对 kPa(550psia) 的压力。异构化区的其它操作条件是本领域中熟知的。在低压下操作容许从另一装置(如氢气装置)中任选引入氢气,而不使用补充压缩机,所述补充压缩机可能是降低或消除氢气再循环的选择。当氢气不再循环时,引入异构化区中的氢气的量可能仅轻微大于消耗的,例如消耗需求的 5-25% 过量。

[0055] 现在将最终流出物流,即在所有反应以后得到的料流通过一个或多个分离步骤加工以得到用作运输燃料的净化烃料流。用包含液体组分和气体组分的最终流出物流,其各部分再循环,可使用多个分离步骤。例如,可首先将氢气在异构化流出物分离器中分离,其中分离的氢气在顶部料流中移除。异构化流出物分离器的合适操作条件包括例如 230°C 的温度和 4100 绝对 kPa(600psia) 的压力。如果存在低浓度的碳氧化物或者将碳氧化物除去,氢气可再循环返回热高压氢气汽提塔中以用作汽提气以及与其余部分结合作为底部料流。氢气可以为汽提气的一部分或者它的全部。任何其余部分进入异构化反应区中,且氢气变成异构化反应区进料流的组分以提供反应器所需的氢分压。氢气也是脱氧反应器中的反应物,且不同的原料会消耗不同量的氢气。异构化流出物分离器容许方法甚至在第一反应区中消耗更大量氢气时操作的灵活性。此外,异构化流出物分离器的至少一部分其余部分或者底部料流可再循环至异构化反应区中以提高异构化度。

[0056] 在除去氢气以后,最终流出物的其余部分仍有液体和气体组分并通过技术如空气冷却或水冷却而冷却,并进入冷分离器中,在那里将液体组分与气体组分分离。冷分离器的合适操作条件包括例如 20-60°C 的温度和 3850 绝对 kPa(560psia) 的压力。还分离水副产物料流。在冷却并与气体组分分离以后,至少一部分液体组分可再循环返回异构化区中以提高异构化度。在进入冷分离器中以前,最终流出物流的其余部分可与热高压氢气汽提器顶部料流结合,并可将所得结合料流引入冷分离器中。

[0057] 液体组分包含可用作运输燃料的烃,称为燃料范围烃,以及更少量的石脑油和 LPG。分离的液体组分可作为柴油燃料被回收,或者可将它在产物汽提器中进一步提纯,所述汽提器从包含 C₈-C₂₄ 直链和支链烷烃的喷气燃料和柴油燃料产物中将较低沸点组分和溶解的气体分离成 LPG 和石脑油料流。产物汽提器的合适操作条件包括在顶部 20-200°C 的温度和 0-1379 绝对 kPa(0-200psia) 的压力。

[0058] LPG 和石脑油料流可在脱丁烷器或脱丙烷器中进一步分离以将 LPG 分离成顶部料流,留下石脑油在底部料流中。该装置的合适操作条件包括在顶部 20-200°C 的温度和 0-2758 绝对 kPa(0-400psia) 的压力。LPG 可作为有价值的产品出售,或者它可用于其它方法中,例如氢气生产设备的进料。类似地,石脑油可用于其它方法中,例如氢气生产设备的进料、重整方法的共同进料,或者它可例如用作汽油混合池中的燃料混合组分。

[0059] 在产物分离器中分离的气体组分主要包含氢气和来自脱羧化反应的二氧化碳。也可存在其它组分如一氧化碳、丙烷、硫化氢或其它含硫组分以及可能氨。

[0060] 理想的是使氢气再循环至异构化区中,但如果二氧化碳未除去的话,它的浓度会快速地累积并影响异构化区的操作。二氧化碳可通过本领域中熟知的方法,例如与热碳酸盐溶液反应、变压吸收等,从氢气中除去。如果需要的话,基本纯二氧化碳可通过使废吸收介质再生而回收。

[0061] 类似地,可存在含硫组分如硫化氢以保持脱氧催化剂的硫化状态或者控制都在脱

氧区中进行的脱羧化反应和氢化反应的相对量。通常控制硫的量,并且可在氢气再循环以前将它除去。硫组分可使用技术如用胺吸收或者通过碱洗而除去。当然,取决于所用技术,二氧化碳和含硫组分以及其它组分可在单一分离步骤(如氢气选择性膜)中除去。

[0062] 在至少二氧化碳脱除以后保留的氢气可再循环至主要进行氢化的反应区和 / 或任何随后床或反应器中。可将再循环料流引入反应区的入口和 / 或任何随后床或反应器中。烃再循环的一个优点是控制单独床上的温度升高。然而,如上所述,烃再循环的量可基于反应区中所需的氢气溶解度决定,其超过温度控制所用的。提高在反应混合物中的氢气溶解度容许在较低压力下的成功操作以及因此降低的成本。

[0063] 尽管在本发明先前的详细说明中提出了至少一个典型实施方案,应当理解存在巨大的变化方案。还应当理解典型实施方案仅为实例,且决不意欲限制本发明的范围、应用性或结构。而是,先前的详细说明提供给本领域技术人员执行本发明典型实施方案的方便路线图,应当理解可不偏离如所附权利要求书所述本发明范围而做出对典型实施方案中所述元素的功能和配置的各种改变。

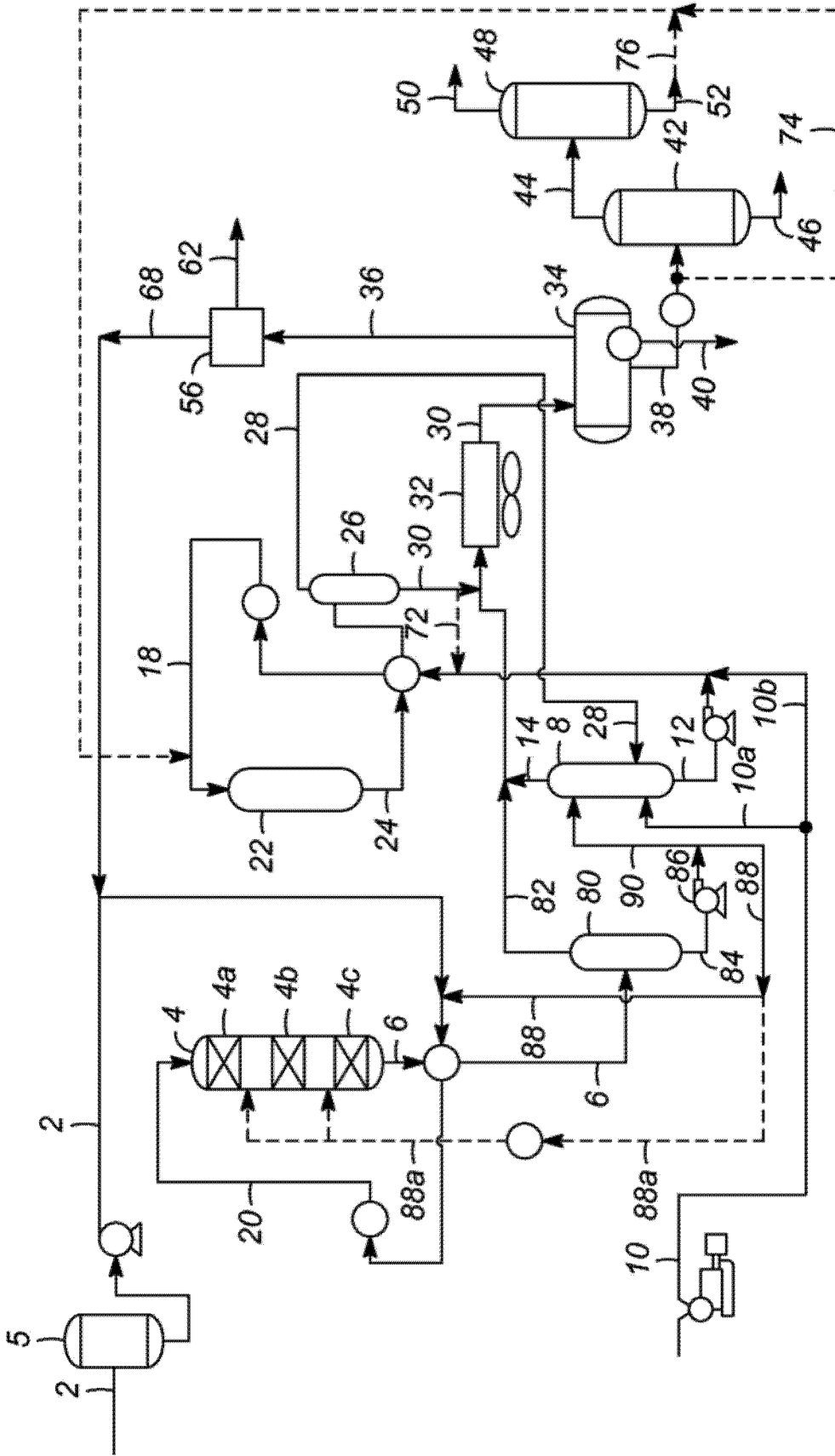


图 2

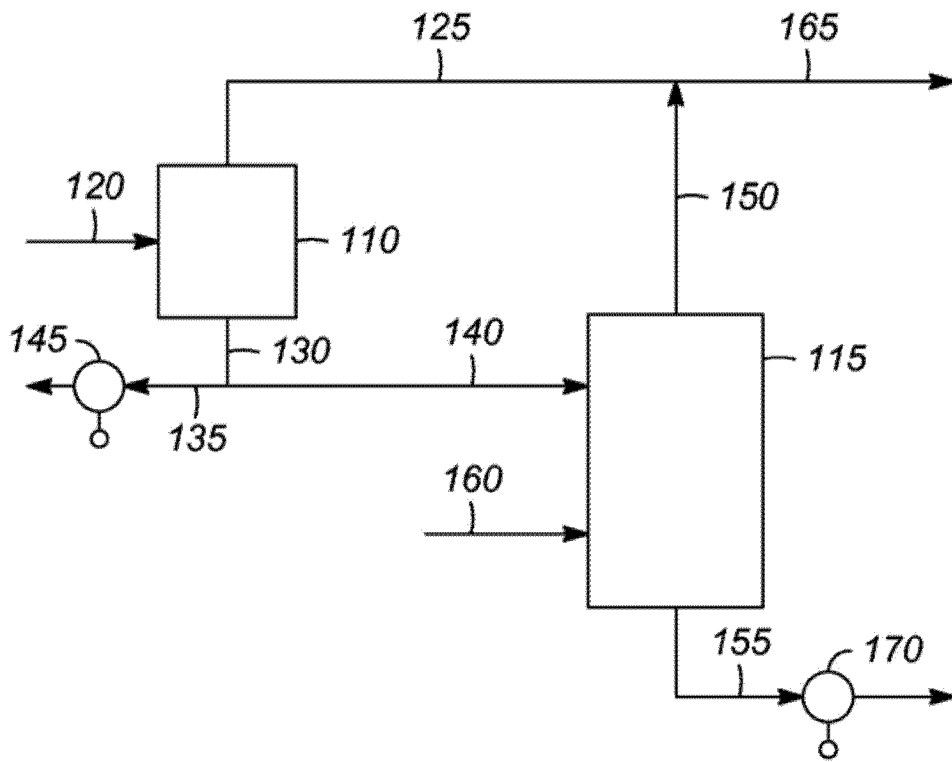


图 3

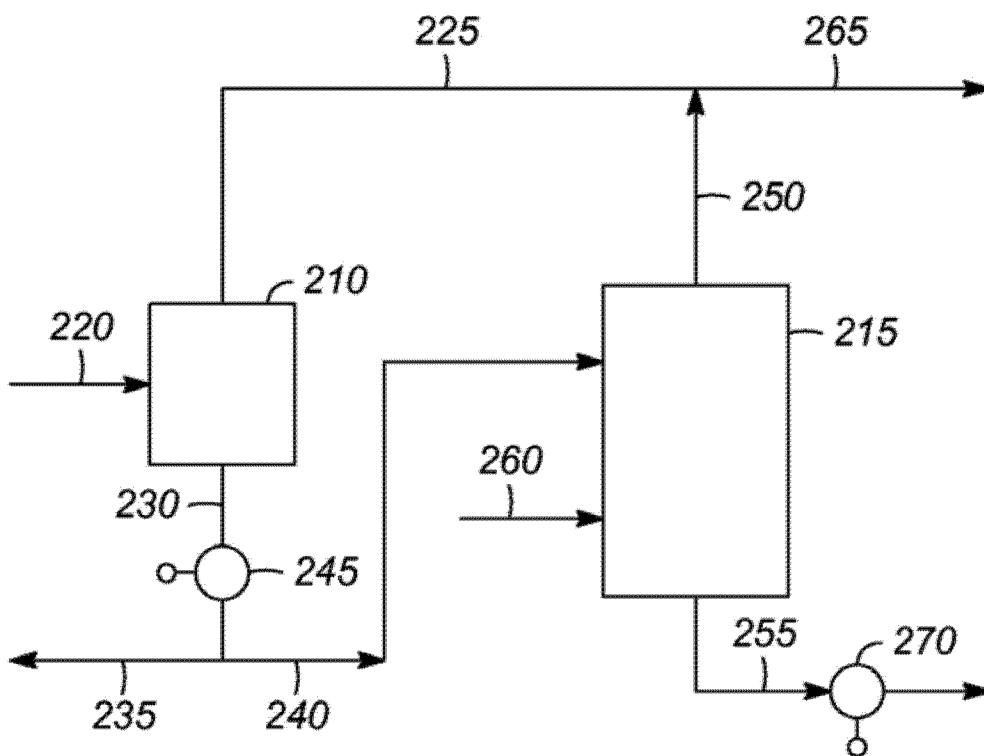


图 4