

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580026155.1

[51] Int. Cl.

B01D 53/48 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

C10K 1/34 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1993169A

[22] 申请日 2005.8.2

[21] 申请号 200580026155.1

[30] 优先权

[32] 2004. 8. 2 [33] EP [31] 04254645.7

[86] 国际申请 PCT/EP2005/053770 2005. 8. 2

[87] 国际公布 WO2006/013206 英 2006. 2. 9

[85] 进入国家阶段日期 2007. 2. 1

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 A·卡尔森 G·J·范赫林根

[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

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

从包含天然气或惰性气体的气流中脱除硫醇的方法

[57] 摘要

本发明提供一种从包含天然气或惰性气体及硫醇的气流中脱除硫醇的方法，该方法包括以下步骤：(a)在加氢脱硫装置中在氢气存在下使包含天然气或惰性气体及硫醇的第一气流与加氢脱硫催化剂接触，以获得包含天然气或惰性气体、贫含硫醇和富含 H_2S 的第二气流；(b)在 H_2S 脱除装置中从包含天然气或惰性气体的第二气流中脱除 H_2S ，以获得包含天然气或惰性气体、贫含硫醇的纯化气流。

1. 一种从包含天然气或惰性气体及硫醇的气流中脱除硫醇的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 在加氢脱硫装置中在氢气存在下使包含天然气或惰性气体及硫醇的第一气流与加氢脱硫催化剂接触，以获得包含天然气或惰性气体、贫含硫醇和富含 H_2S 的第二气流；

(b) 在 H_2S 脱除装置中从包含天然气或惰性气体的第二气流中脱除 H_2S ，以获得包含天然气或惰性气体、贫含硫醇的纯化气流。

2. 权利要求 1 的方法，其中第一气流是从包含一个或多个硫醇吸附剂床的气体处理装置中流出的气流。

3. 权利要求 1 的方法，其中第一气流是从包含化学或物理溶剂或其组合的酸性气体脱除装置中流出的气流。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述化学溶剂是胺溶剂，优选为仲胺或叔胺或其混合物，更优选为一种或多种衍生自乙醇胺的胺化合物，还更优选为一种或多种选自 DIPA、DEA、MMEA、MDEA 和 DEMA 的胺化合物。

5. 权利要求 1-4 任一项的方法，其中加氢脱硫催化剂包含 VIII 族加氢金属，优选钴或镍，和 VIB 族加氢金属，优选钼或钨。

6. 前述权利要求任一项的方法，其中加氢脱硫催化剂包含催化剂载体，优选耐火氧化物载体，更优选氧化铝或二氧化硅-氧化铝。

7. 前述权利要求任一项的方法，其中加氢脱硫装置的操作温度范围为 $100-500^{\circ}C$ ，优选 $300-400^{\circ}C$ ，更优选 $320-380^{\circ}C$ 。

8. 前述权利要求任一项的方法，其中加氢脱硫装置的操作压力范围为 $10-100\text{ bara}$ ，优选 $20-80\text{ bara}$ 。

9. 前述权利要求任一项的方法，其中 H_2S 脱除装置包括 H_2S 吸附剂床，优选为耐火吸附剂床，更优选 ZnO 吸附剂床。

10. 权利要求 9 的方法，其中 H_2S 吸附剂床还包含二氧化钛。

11. 前述权利要求任一项的方法，其中基于第一气流，该第一气

流中硫醇的浓度为 2ppmv-40 体积%，优选 10ppmv-1 体积%，更优选 50ppmv-0.5 体积%。

12. 前述权利要求任一项的方法，其中基于全部第一气流，该第一气流中 CO₂ 的浓度为低于 8 体积%，优选低于 5 体积%，更优选低于 0.1 体积%。

从包含天然气或惰性气体的气流中脱除硫醇的方法

技术领域

本发明涉及一种从包含天然气或惰性气体及硫醇的气流中脱除硫醇的方法。

背景技术

由于日益严格的环境和技术要求，从气流中、特别是从天然气中脱除硫醇是重要的。新的气源中硫醇的浓度范围可能明显高于迄今已知的范围。因此，在许多工业方法中应用硫醇脱除。

例如，当使用天然气流用于生成合成气时，从天然气流中脱除硫醇是重要的。可以例如以本领域公知为费-托方法的催化方法将合成气转化成烃。如果硫醇存在于天然气中，则在气化器中将由硫醇形成 H_2S 。 H_2S 可能不可逆地粘结在费-托催化剂上并造成硫中毒。这导致失活催化剂，严重阻碍了催化过程。在这种情况下，需要脱除硫醇至非常低的程度。

在将天然气用于家用的情况下，硫醇的毒性和气味使得它们的存在是非常不希望的。由于它们的气味性质，可以在 ppm 浓度水平下检测到硫醇。因此，对于天然气的使用者而言希望硫醇浓度被降低至例如小于 5 或者甚至小于 2ppmv。

在气流为惰性气流例如用于汽提含有硫醇的反应器床并因此负载有硫醇的载气流的情况下，硫醇的脱除也是重要的。为了能够将该气流重新用作汽提气，从这类负载惰性气流中脱除硫醇是必要的。

在本领域中，通常通过在酸性气体脱除装置、一般是采用化学或物理吸附的酸性气体脱除装置中处理负载气流而从流出硫醇吸附装置的负载有硫醇的气流中脱除硫醇。在大多数情况下，据认为将还用于大量脱除杂质如二氧化碳和硫化氢的装置用作酸性气体脱除装置是更有效的。这些方法通常能够脱除二氧化碳和/或硫化氢而没有大的困

难；但它们承受的事实是不能有效脱除硫醇。特别地，难以实现从包含大量的、通常至多 40 体积%硫醇的负载气流中脱除硫醇。当使用酸性气体脱除装置时，从这类气流中脱除硫醇至 1ppmv 或更低的低水平是非常困难的。使用物理溶剂从烃流中深度脱除硫醇通常导致明显的烃共吸附，因此导致从工艺物流中损失烃。

从天然气或惰性气体中脱除硫醇的方法是本领域已知的，并且通常基于物理吸附、固体床吸附和/或化学反应。

物理吸附方法承受的事实是它们通常在脱除硫醇至低浓度过程中遇到困难。一般地，需要大的反应器以实现所希望的低浓度。

固体床吸附方法承受的事实是：它们是能吸附有限量的不希望化合物，同时再生相对麻烦。特别是大的固体床需要相对更多的再生时间，并且需要不相称的大量再生气体。例如，在 US4,311,680 中描述了一种通过使用氧化铁固定床脱除硫化氢和硫醇、随后通过与过氧化氢反应而再生吸附剂的方法。该方法需要大量的吸附剂，同时再生是昂贵并且费力的。

化学方法通常能够脱除二氧化碳和/或硫化氢而没有太多的困难。但它们承受的事实是：它们不能有效地脱除硫醇并且通常产生大量废物。例如，在 EP229,587 中描述了一种其中用碱性含水液体处理气流的方法。该方法的缺点是脱除硫醇需要高的碱性化学物质消耗量。

因此，在本领域中仍然需要一种从包含天然气或惰性气体及硫醇的气流中脱除硫醇的简单和有效的方法。

发明内容

为此，本发明提供了一种从包含天然气或惰性气体及硫醇的气流中脱除硫醇的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 在加氢脱硫装置中在氢气存在下使包含天然气或惰性气体及硫醇的第一气流与加氢脱硫催化剂接触，以获得包含天然气或惰性气体、贫含硫醇和富含 H_2S 的第二气流；

(b) 在 H_2S 脱除装置中从包含天然气或惰性气体的第二气流中脱除 H_2S ，以获得包含天然气或惰性气体、贫含硫醇的纯化气流。

具体实施方式

本发明的方法能够从包含天然气或惰性气体及硫醇的第一气流中脱除硫醇通常至低于 5ppmv 或者甚至低于 1ppmv 的水平。

该方法还能制得硫醇和 H_2S 的总浓度低于 1ppmv 的纯化气流。

本发明的方法提供了一种从已经用于使吸附剂床中的硫醇吸附剂再生的负载有硫醇的第一气流中脱除硫醇的相对简单和有效的方式。

本文中提及的硫醇(RSH)是指脂族硫醇,特别是C1-C6硫醇,更特别为C1-C4硫醇,芳族硫醇,特别是苯基硫醇,或者脂族和芳族硫醇的混合物。

本发明特别涉及从第一气流中脱除甲基硫醇(R=甲基)、乙基硫醇(R=乙基)、正丙基和异丙基硫醇(R=正丙基和异丙基)以及丁基硫醇(R=丁基)异构体。

存在于第一气流中的硫醇的浓度和硫醇的种类可以变化,并且取决于产生第一气流的来源。

一般地,基于第一气流的总体积,第一气流中硫醇的浓度范围为2ppmv-40体积%,优选10ppmv-1体积%,更优选50ppmv-0.5体积%。

该第一气流可以是包含天然气或惰性气体及硫醇的任何气体天然气流。

本文中提及的惰性气体是指当与步骤(a)中使用的加氢脱硫催化剂接触时将表现出可忽略的或者没有化学反应的任何气体。这类惰性气体的例子是选自周期表中的氦气、氮气和例如用作汽提气的烃类气体的气体。优选地,惰性气体包含至少80%、更优选至少90%的选自周期表中的氦气、氮气和例如用作汽提气的烃类气体的气体。应理解合成气并不是惰性气体,因为合成气可以与加氢脱硫催化剂反应。因此,优选该惰性气体不包括合成气。

天然气的组成取决于其来源并且可能发生变化。一般地,天然气主要包含甲烷并且可以进一步包含其它组分例如低级烃(例如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷)、氮气、二氧化碳、硫杂质以及微量的氧气和氢气。硫杂质的量和种类可以变化。常见的硫杂质是 H_2S 、硫醇和COS。

本发明的方法特别适用于从流出气体处理装置的第一气流中脱除硫醇。

本文中提及的气体处理装置是指其中从进料气流中脱除硫杂质的装置。

在一个实施方案中，气体处理装置包括一个或多个硫醇吸附剂床，因此被称作硫醇吸附装置。在该实施方案中，第一气流包含惰性气体并且负载有流出硫醇吸附装置的硫醇。适宜地，该惰性气体包含至少80%的氮气或者至少80%的烃类气体。

合适的硫醇吸附剂材料是本领域已知的，并且包括基于二氧化硅、硅胶、氧化铝或二氧化硅-氧化铝的材料。

优选地，分子筛被用于硫醇吸附剂床中。平均孔径为 5Å 或更大的分子筛是优选的。

一般地，硫醇吸附装置中的过程得到了基本不含硫醇的气流和负载有硫醇的硫醇吸附剂床。基本不含硫醇的气流可以离开硫醇吸附装置并且可以例如通过在 LNG 装置中液化而被进一步处理或者可用于其它催化或非-催化过程。

可以通过在升高的温度或降低的压力下使负载硫醇的床与惰性气流接触而恢复硫醇吸附剂上硫醇吸附。由此使硫醇从硫醇吸附剂床转移到惰性气流中。硫醇转移到惰性气流中产生负载有硫醇的惰性气流，该气流即为第一气流。出于本发明的目的，优选使用烃流、特别是离开硫醇吸附装置的纯化烃流的一部分作为惰性气流。

本发明的方法能够从负载硫醇的惰性气流中脱除硫醇至低水平，由此产生包含低含量的、通常低于 5ppmv 或者甚至低于 1ppmv 的硫醇的纯化气流，而不需要麻烦或者昂贵的过程。

在本发明的另一个实施方案中，第一气流是从所谓的酸性气体脱除装置中流出的气流。本文中提及的酸性气体脱除装置是指其中采用酸性气体脱除过程的气体处理装置。通常使用一种或多种基于化学或物理溶剂的溶剂制剂来实现酸性气体的脱除，以从进料气流、通常是天然气流中脱除大部分 H_2S 和部分 RSH 到溶剂中。这得到了负载有酸

性气体组分(其中包括 H_2S 和 RSH)的溶剂。酸性气体的脱除将通常作为连续方法进行,该方法还包括负载吸附液体的再生。通过通常在相对低的压力和高的温度下将至少部分杂质转移到再生气流中而使负载吸附液体再生。该再生得到富含硫醇的气流。由此生成的气流可被用作第一气流。一般地,由此生成的第一气流包含至多 10ppmv 的 H_2S 。

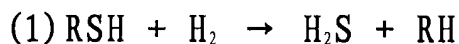
用于酸性气体脱除的溶剂是本领域已知的,并且包括化学或物理溶剂或其混合物。化学和物理溶剂的混合物特别适用于包含二氧化碳的进料气流。它们在高压、特别是 20-90bara 下表现非常好。优选地,使用基于全部混合物包含 15-35wt%的物理溶剂和 40-55wt%的胺的混合物。使用化学和物理溶剂的酸性气体处理描述于例如 A.L.Kohl 和 F.C.Riesenfeld, 1974, Gas Purification, 第二版, Gulf Publishing Co.Houston 和 R.N.Maddox, 1974, Gas and Liquid Sweetening, Campbell Petroleum Series 中。

在本发明的方法中,第一气流进入包含一个或多个加氢脱硫催化剂床的加氢脱硫装置。加氢脱硫固定床是优选的,因为它们可以相对简单地操作和维护。

一般地,加氢脱硫装置的操作温度范围为 100-500℃,优选 300-400℃,更优选 320-380℃。

一般地,加氢脱硫装置的操作压力范围为 10-100bara,优选 20-80bara。

在加氢脱硫装置中,根据反应(1)使硫醇(RSH)催化转化成 H_2S 。另外,如果存在氮气,则根据反应(2)使氮气转化成 NH_3 。



R 是烷基,优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基和丁基。

一般地,使用稍微化学计量过量的 H_2 以确保 RSH 的最佳转化率。一般地, H_2 与 RSH 的比为 1.01:1.0 至 1.3:1.0,优选 1.05:1.0 至 1.2:1.0。从加氢脱硫装置中流出的气流富含 H_2S 。可以将由此获得的富含 H_2S 的气流直接用作步骤(b)的第二气流。替代地,将从加氢脱硫

装置中流出的气流送入分离器以获得富含氢气的气流和富含 H_2S 的气流, 该气流被用作步骤(b)中的第二气流。然后可以将富含氢气的气流再循环到加氢脱硫装置。这能够形成连续过程并且将第二烃类气流中 H_2 的存在最小化。此外, 没有浪费相对昂贵的 H_2 。

可以使用本领域已知的任何加氢脱硫催化剂。一般地, 加氢脱硫催化剂包含 VIII 族和 VIB 族加氢金属, 例如钴-钼、镍-钼或镍-钨, 和任选的催化剂载体例如氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆或其混合物。优选氧化铝或二氧化硅-氧化铝。已经发现, 对于使硫醇转化成 H_2S 而言, 这些加氢脱硫催化剂表现出高的活性。优选地, 加氢脱硫催化剂包含钴和钼或钨作为加氢金属, 因为已经发现这些催化剂实现了第一气流中硫醇的最佳转化。

应理解, 当与加氢脱硫催化剂接触时存在于第一气流中的其它杂质可能反应。例如, 在加氢脱硫装置中可以将 CO_2 转化成 COS。因此, 优选的是第一气流中的 CO_2 浓度低于 8 体积%, 优选低于 3 体积%。适宜地, 基于全部第一气流, 第一气流中的 CO_2 浓度为 0.005-8 体积%, 优选 0.01-3 体积%。这将导致第二气流中有可接受的 COS 含量。不存在 CO_2 将使 COS 的形成最小化。

在步骤(a)中, 获得了贫含硫醇和富含 H_2S 的第二气流。一般地, 第二气流中硫醇的量低于 10ppmv, 适宜地为 1ppbv-10ppmv, 优选为 5ppbv-5ppmv。一般地, 第二气流中 H_2S 的量为 100ppbv-40 体积%。

将第二气流送入 H_2S 脱除装置。合适的 H_2S 脱除装置包括含有从气流中有效脱除 H_2S 的装置的反应器或接触器。

可以多种方式实现从第二气流中脱除 H_2S 。将描述用于 H_2S 的四种优选方法: (i) 采用吸附剂床; (ii) 采用直接氧化; (iii) 采用生物脱硫和 (iv) 使用冷冻的甲醇。

在方法(i)中, 在 H_2S 脱除装置中采用一个或多个 H_2S 吸附剂床例如一个或多个耐火吸附剂床脱除 H_2S 。合适的固体吸附剂包含一种或多种金属或金属氧化物或其组合, 该金属选自 Ag、Sn、Mo 和 Zn。优选的固体吸附剂是 ZnO , 这是由于其优良的性能。

可以将 H_2S 吸附剂负载在无机载体材料上以例如提高表面积、孔体积和孔径。优选地，使用选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、碳、碳化硅和硅藻土的无机耐火载体材料。可以使用一种载体材料或不同载体材料的混合物。

在第一气流包含大量的、通常基于第一气流为约 5-8 体积%的 CO_2 的情况下，有利的是使用 H_2S 吸附剂和二氧化钛的混合床。如前所述，脱硫催化剂可以将 CO_2 转化成 COS ，这将导致第二气流中量大的 COS 。 COS 的存在是不希望的。已经发现 H_2S 吸附剂和二氧化钛的混合床能够脱除 COS 和 H_2S 。该混合床例如可以为包含 H_2S 吸附剂和二氧化钛的混合物的床或者包含 H_2S 吸附剂和二氧化钛的交替层的床。

通常，当使用耐火氧化物 H_2S 吸附剂时，在 70-260℃、优选 140-240℃ 的温度下从第二气流中脱除 H_2S 。使用耐火氧化物 H_2S 吸附剂脱除 H_2S 的优点是只需要将第二气流稍微冷却。

在方法 (ii) 中，在 H_2S 脱除装置中通过基于 H_2S 直接氧化的方法脱除 H_2S 。例如，使第二气流经历氧化还原过程，其中使用螯合铁化合物使 H_2S 直接氧化成元素硫，同时还原铁离子，随后通过用空气氧化而使铁离子再生。该方法已知为 SulFerox 方法。

在方法 (iii) 中，在 H_2S 脱除装置中通过组合用碱性化合物洗涤第二气流以使 H_2S 转化成 RS^- 、随后使用硫化物氧化细菌作为生物试剂将 RS^- 氧化而脱除 H_2S 。该方法在本领域中被公知为生物脱硫，参见例如 W092/10270。

在方法 (iv) 中，在 H_2S 脱除装置中使用冷冻的甲醇作为洗涤溶剂以脱除 H_2S 脱除装置中的 H_2S 而脱除 H_2S 。当使用冷冻的甲醇时，可以达到 0.1ppmv H_2S 的水平。

可以按已知的方式进一步处理在步骤 (b) 中获得的纯化气流。例如，可以使该纯化气流经历催化或非催化燃烧以产生电、热或能量，或者可以用于化学反应或用于住宅用途。在第一气流包含天然气的情況下，还可以将该纯化气流转化成液化天然气 (LNG)。