



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107108209 B

(45)授权公告日 2019.01.25

(21)申请号 201580054425.3

(22)申请日 2015.11.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107108209 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据
14/552,222 2014.11.24 US(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.04.07(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/058547 2015.11.02(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/085619 EN 2016.06.02(73)专利权人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 O·R·克塞奥卢

(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 王翊钧(51)Int.Cl.
C01B 17/04(2006.01)
C01B 17/50(2006.01)
C10G 19/02(2006.01)
C10G 27/06(2006.01)(56)对比文件
US 2013028822 A1,2013.01.31,
US 5508013 A,1996.04.16,
CN 101384337 A,2009.03.11,
CN 101613089 A,2009.12.30,
CN 103906558 A,2014.07.02,

审查员 白璐

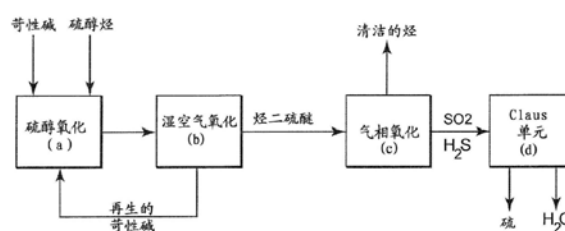
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

与氧化二硫醚和将SO₂转化成元素硫整合的
烃脱硫

(57)摘要

用于由(例如,Mercox方法的)液体烃二硫醚产物生产不含硫的烃产物料流的方法,包括使烃二硫醚经受催化氧化步骤以产生SO₂,其与形成清洁的不含硫的烃产物料流的剩余的脱硫烃分离;将SO₂引入至具有所要求的化学计算量的硫化氢(H₂S)气体的Claus加工单元中,以产生元素硫。



1. 用于处理液体烃进料料流以除去料流中存在的硫醇的方法,其通过以下进行:
 - a. 使含硫醇的烃进料料流与苛性碱水溶液接触,以氧化硫醇并且产生用过的苛性碱溶液和不含硫醇的烃;
 - b. 使用过的苛性碱和烃经受湿空气氧化步骤,以再生用过的苛性碱并且产生液体烃二硫醚产物;
 - c. 使烃二硫醚与再生的苛性碱水溶液分离并且将苛性碱循环至步骤(a);改善包括:
 - d. 将烃二硫醚产物氧化成二氧化硫和基本上不含硫的烃产物料流;
 - e. 分离和回收烃产物料流;
 - f. 以预定的化学计算量比例使二氧化硫与 H_2S 反应,以产生元素硫产物和水;和
 - g. 回收硫。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述苛性碱选自氢氧化钠、氨、氢氧化钾及其组合的水溶液。
3. 根据权利要求1所述的方法,其包括使 H_2S 经受氧化反应以将预定的部分 H_2S 转化成二氧化硫以便实现 $2\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ 的化学计算量比例,从而完成产生硫的反应:
$$2\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2\rightarrow 3\text{S}+2\text{H}_2\text{O}.$$
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃二硫醚在催化剂的存在下氧化。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述催化剂选自包含10重量百分比(wt%)–50wt%的量的氧化铜、5wt%–小于20wt%的量的氧化锌和20wt%–70wt%的量的氧化铝的催化组合物,其中所述的催化组合物具有X-射线无定形氧化物相,和式 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$,其中x为0–1,单独的高度分散的晶体ZnO和CuO,并且所述的组合物进一步包含量为所述的催化组合物的0.1wt%–10wt%的形式为直径为5nm–10nm的颗粒的 CeO_2 ,及其组合。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述催化剂组合物包含20wt%–45wt%的CuO、10wt%–小于20wt%的ZnO和20wt%–70wt%的 Al_2O_3 。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述催化剂组合物包含30wt%–45wt%的CuO、12wt%–小于20wt%的ZnO和20wt%–40wt%的 Al_2O_3 。
8. 根据权利要求4所述的方法,其中所述氧化催化剂为 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述液体烃二硫醚产物具有10–60wt%的硫含量。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃二硫醚在200℃–600℃的温度下与氧化催化剂接触。
11. 根据权利要求4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1:100–1:10的 $\text{O}_2:\text{C}$ 的摩尔比例,和1:1–约150:1的 $\text{O}_2:\text{S}$ 的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。
12. 根据权利要求4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括 1h^{-1} – 100h^{-1} 的重时空速(WHSV)的条件下与氧化催化剂接触。
13. 根据权利要求4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括 $1,000\text{h}^{-1}$ – $25,000\text{h}^{-1}$ 的气时空速(GHSV)的条件与氧化催化剂接触。
14. 根据权利要求4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1巴–30巴的操作压力的条件下与氧化催化剂接触。
15. 根据权利要求4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1巴–5巴的操作压力、 10h^{-1} –

30h⁻¹的重时空速 (WHSV) 和5,000h⁻¹-10,000h⁻¹的气时空速 (GHSV) 的条件下与氧化催化剂接触。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述烃二硫醚在约250℃-约550℃的温度下与氧化催化剂接触。

17. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述烃二硫醚在约300℃-约500℃的温度下与氧化催化剂接触。

18. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括1:50-1:10的O₂:C的摩尔比例, 和1:1-约150:1的O₂:S的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

19. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括1:20-1:10的O₂:C的摩尔比例, 和1:1-约150:1的O₂:S的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

20. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括1:100-1:10的O₂:C的摩尔比例, 和10:1-100:1的O₂:S的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

21. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括1:100-1:10的O₂:C的摩尔比例, 和20:1-50:1的O₂:S的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

22. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括5h⁻¹-50h⁻¹的重时空速 (WHSV) 的条件下与氧化催化剂接触。

23. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括10h⁻¹-30h⁻¹的重时空速 (WHSV) 的条件下与氧化催化剂接触。

24. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括5,000h⁻¹-15,000h⁻¹的气时空速 (GHSV) 的条件与氧化催化剂接触。

25. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括5,000h⁻¹-10,000h⁻¹的气时空速 (GHSV) 的条件与氧化催化剂接触。

26. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括1巴-10巴的操作压力的条件下与氧化催化剂接触。

27. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烃二硫醚在包括1巴-5巴的操作压力的条件下与氧化催化剂接触。

与氧化二硫醚和将SO₂转化成元素硫整合的烃脱硫

发明领域

[0001] 本发明涉及用于处理烃二硫醚以生产清洁烃燃料和元素硫的整合方法。

[0002] 发明背景技术

[0003] 硫醇因为它们令人不悦的气味和腐蚀性并且还因为它们降低最终产物燃料的稳定性而是不期望的。由硫醇富燃转化产生的液体二硫醚不具有这些不期望的特征并且可以保留在经Merox处理的燃料中或除去,并且在炼油厂中的其它位置使用。Merox方法通常比催化加氢脱硫方法更经济并且获得很大程度上相同的结果。与加氢脱硫方法相关的经济和实践上的缺陷包括二硫醚化合物所必须转移到的额外的专用设施、使用昂贵和敏感的催化剂和副产物含硫化合物的处理和处置。

[0004] 炼油厂和天然气加工工厂中除去硫醇和/或硫化氢(H₂S)的方法通常称为脱硫(sweetening)方法,因为它们得到了不再具有硫醇和硫化氢的发酵、恶臭气味的产物。液体烃二硫醚可以保留在脱硫的最终产物中;或它们可以用作炼油厂或天然气加工工厂燃料的一部分;或它们可以经受进一步的下游加工。

[0005] 炼油厂和天然气加工工厂中广泛使用的用于除去最终产物例如 LPG、丙烷、丁烷、轻质石脑油、煤油和喷射燃料中包含的硫醇(通过将它们转化成液体烃二硫醚)的一种专利催化硫醇氧化方法称为 Merox方法。其是整合方法,包括硫醇提取步骤,其中硫醇与苛性碱水溶液在催化剂的存在下反应,以形成烷基硫醇钠,其然后在湿空气氧化步骤中氧化以产生二硫醚和再生的苛性碱溶液,其循环回至提取步骤。Merox方法要求碱性环境,其在一些方法类型中是通过氢氧化钠(NaOH)(强碱,通常称为苛性碱)的水溶液提供的。在其它方法类型中,碱性是通过氨提供的,其是比氢氧化钠相对更弱的碱并且因为其刺激性和毒性性质而必须特别仔细地处理。

[0006] 用于Merox方法的以处理硫醇为起始的逐步反应机制如下:

[0007] $2RSH + 2NaOH \rightarrow 2NaSR + 2H_2O$ (1)

[0008] 在以上反应中,RSH为硫醇并且R为有机基团例如甲基、乙基、丙基或其它烃基团。例如,乙基硫醇(乙烷硫醇)具有式C₂H₅SH。

[0009] 一些类型的Merox方法中使用的催化剂为可溶于水的液体,并且在其它类型中,将催化剂浸渍至木炭颗粒上。

[0010] 第二步是指再生并且其涉及加热和氧化离开提取器的苛性碱溶液。氧化导致将提取的硫醇转化成有机二硫醚(RSSR)。这些二硫醚为与苛性碱水溶液分离并从中倾析的不可溶于水的液体。再生反应机制如下:

[0011] $4NaSR + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2RSSR + 4NaOH$ (2)

[0012] 在全球基础上,Merox硫醇氧化单元通常见于精炼厂中并且产生的二硫醚与燃料油共混并且通常作为燃料燃烧以产生料流或提供其它用途。该使用可能增加环境问题,其中具有含硫成分的燃烧气体在精炼厂中排放。在一些情况中,将二硫醚添加至汽车燃料,或作为燃料共混物的一部分保留;然而随着燃料硫规格日益严苛,可预见的是该使用可能完全消除。

[0013] Claus方法是公知的从见于炼油厂、天然气加工工厂和其它工业设施的气态硫化氢中回收元素硫的商业方法。Claus方法包括热和催化步骤。在受控的热步骤中,三分之一的 H_2S 在炉操作中在约 1000°C 的温度下氧化成 SO_2 。这确保了用于后续催化步骤的化学计量反应,其中2:1的 H_2S 与 SO_2 的混合物通过维持在 200°C – 350°C 的温度下的经活化氧化铝或二氧化钛系催化剂的固定床,以产生元素硫和水。

[0014] $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (3)

[0015] 本发明所解决的问题是就用于从液体二硫醚并且特别是含硫醇的烃产物料流的苛性碱加工(并且特别是Merox方法)中产生的烃二硫醚中回收清洁、不含硫的烃燃料的经济和有效方法而言的需求。

发明内容

[0016] 以上需求是通过本发明的方法满足的,并且其它优点是通过本发明的方法提供的,本发明的方法整合了催化氧化步骤,以处理Merox方法的液体烃二硫醚产物,以生产 SO_2 ,其与形成清洁的不含硫的烃产物料流的剩余的脱硫烃分离。将 SO_2 引入至具有所要求的化学计量的硫化氢(H_2S)气体的Claus加工单元中,以生产元素硫。

[0017] 对于催化氧化步骤的实践,已经确定与本申请共同拥有的US2013/0026072和US2013/0028822中公开的催化剂在本发明的方法中烃二硫醚的气态氧化的实践中是特别有用的。可用于气态含硫烃的氧化性脱硫的催化剂组合物是包含特定量和范围的氧化铜、氧化锌、氧化铝和任选的铈的那些。US2013/0026072和US2013/0028822的公开内容通过引用方式并入本文。

[0018] 转化氧化步骤中产生的二氧化硫的一个特别的优点是完全或部分地消除了常规Claus方法中的热硫化氢转化步骤。

附图说明

[0019] 本发明在以下并且参考附图以更详细的方式描述,其中:

[0020] 图1为方法的简化示意图;

[0021] 图2为以等于12的 O_2/S 比例就两种不同的催化剂系统而言的二甲基二硫醚(DMDS)百分比转化率的对比图;和

[0022] 图3为就图2中所示的两种催化剂系统而言的对于不同的 O_2/S 比例的DMDS百分比转化率的对比图。

具体实施方式

[0023] 现在参照示意图图1,用于处理液体烃二硫醚产物,例如,Merox方法的副产物的本发明的整合方法,包括以下步骤:

[0024] (a) 硫醇氧化步骤,以产生用过的苛性碱溶液和不含硫醇的烃;

[0025] (b) 湿空气氧化步骤,以再生用过的苛性碱溶液并且产生副产物液体烃二硫醚;

[0026] (c) 氧化步骤,以氧化烃二硫醚,从而产生二氧化硫(SO_2)和烃,将它们分离以提供不含硫液体烃产物料流;和

[0027] (d) 气态脱硫步骤,其中 SO_2 与硫化氢反应以产生元素硫。

[0028] 本领域技术人员将要理解步骤(a)和(b)对应于常规Merox方法并且步骤(d)对应于常规Claus方法。液体硫醇烃料流可以具有约10-约60wt%的硫含量。

[0029] 在Merox和Claus方法之间加入氧化步骤(c)有效地将烃二硫醚转化成二氧化硫和轻质烃气体和/或液体,其可以作为清洁燃料用于精炼厂。将产生的二氧化硫送至Claus方法单元并且完全或部分地消除对于常规热硫化氢转化步骤的需求,因为不需要如常规Claus方法中那样由部分H₂S产生二氧化硫,以与在元素硫的产生中剩余的硫化氢反应。

[0030] 二甲基二硫醚的氧化

[0031] 在条件的代表性范围下进行包含0.5W%的形式为二甲基二硫醚(DMDS)的S的辛烷的氧化性脱硫的催化剂系统的活性的比较研究:MoO₃/Al₂O₃和CuCr₂O₄/12%CeO₂。反应在包括相同的GHSV=10000 h⁻¹和300℃加或减30℃的温度的条件下进行。催化剂负载量为2cm³,并且O₂/S比例为12-60,并且WHSV h⁻¹如以下表明。结果汇总在表1中并且数据显示在图2和3中。如数据所示,在CuCr₂O₄/CeO₂/Al₂O₃催化剂上,以26的O₂/S比例和其它指明的条件实现DMDS的100W%的转化率。

[0032] 表1

[0033]

#	催化剂	温度, ℃	O ₂ /S	GHSV, h ⁻¹	WHSV, h ⁻¹	DMDS 转 化率, W%	液体中的 DS, W%
1	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	300	60	10000	16	51	
2	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	330	12	10000	41	36	46
3	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	300	28	10000	27	35	
4	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	300	57	10000	15	51	
5	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	270	14	10000	30	49	46
6	CuCr ₂ O ₄ /CeO ₂ /Al ₂ O ₃	291	26	10000	26	100	85
7	CuCr ₂ O ₄ /CeO ₂ /Al ₂ O ₃	315	13	10000	19	88	
8	CuCr ₂ O ₄ /CeO ₂ /Al ₂ O ₃	310	13	10000	30	70	70

[0034] 从以上说明和实施例中明显看出,本发明提供了用于从液体二硫醚(特别地包括含硫醇的烃产物料流的苛性碱加工中产生的液体烃二硫醚)中回收清洁、不含硫的烃燃料的经济和有效的方法。所公开的方法具有对于大规模操作例如精炼厂和气体加工工厂的广泛的可应用性,其中可以加工二硫醚以除去它们的硫成分并且提供环境可接受的清洁燃烧的烃燃料。

[0035] 以下给出本发明的各种实施方案。

[0036] 实施方案1.用于处理液体烃进料料流以除去料流中存在的硫醇的方法,其通过以下进行:

[0037] a.使含硫醇的烃进料料流与苛性碱水溶液接触,以氧化硫醇并且产生用过的苛性碱溶液和不含硫醇的烃;

[0038] b.使用过的苛性碱和烃经受湿空气氧化步骤,以再生用过的苛性碱并且产生液体烃二硫醚产物;

[0039] c.使烃二硫醚与再生的苛性碱水溶液分离并且将苛性碱循环至步骤(a);

[0040] 改善包括:

[0041] d.将烃二硫醚产物氧化成二氧化硫和基本上不含硫的烃产物料流;

[0042] e.分离和回收烃产物料流;

[0043] f.以预定的化学计算量比例使二氧化硫与 H_2S 反应,以产生元素硫产物和水;和

[0044] g.回收硫。

[0045] 实施方案2.根据实施方案1所述的方法,其中所述苛性碱选自氢氧化钠、氨、氢氧化钾及其组合的水溶液。

[0046] 实施方案3.根据实施方案1所述的方法,其包括使 H_2S 经受氧化反应以将预定的部分 H_2S 转化成二氧化硫以便实现 $2\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ 的化学计算量比例,从而完成产生硫的反应:

[0047] $2\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2\rightarrow 3\text{S}+2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0048] 实施方案4.根据实施方案1所述的方法,其中所述烃二硫醚在催化剂的存在下氧化。

[0049] 实施方案5.根据实施方案4所述的方法,其中所述催化剂选自包含10重量百分比(wt%)-50wt%的量的氧化铜、5wt%-小于20 wt%的量的氧化锌和20wt%-70wt%的量的氧化铝的催化组合物,其中所述的催化组合物具有X-射线无定形氧化物相,和式 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$,其中x为0-1,单独的高度分散的晶体 ZnO 和 CuO ,并且所述的组合物进一步包含量为所述的催化组合物的0.1wt%-10 wt%的形式为直径为5nm-10nm的颗粒的 CeO_2 ,及其组合。

[0050] 实施方案6.根据实施方案5所述的方法,其中所述催化剂组合物包含20wt%-45wt%的 CuO 、10wt%-小于20wt%的 ZnO 和20 wt%-70wt%的 Al_2O_3 。

[0051] 实施方案7.根据实施方案6所述的方法,其中所述催化剂组合物包含30wt%-45wt%的 CuO 、12wt%-小于20wt%的 ZnO 和20 wt%-40wt%的 Al_2O_3 。

[0052] 实施方案8.根据实施方案4所述的方法,其中所述氧化催化剂为 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0053] 实施方案9.根据实施方案1所述的方法,其中所述液体烃二硫醚产物具有10-60wt%的硫含量。

[0054] 实施方案10.根据实施方案1所述的方法,其中所述烃二硫醚在 200℃-600℃的温度下与氧化催化剂接触。

[0055] 实施方案11.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1:100-1:10的 $\text{O}_2:\text{C}$ 的摩尔比例,和1:1-约150:1的 $\text{O}_2:\text{S}$ 的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

[0056] 实施方案12.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括 1h^{-1} - 100h^{-1} 的重时空速(WHSV)的条件下与氧化催化剂接触。

[0057] 实施方案13.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括 $1,000\text{h}^{-1}$ -25,000 h^{-1} 的气时空速(GHSV)的条件与氧化催化剂接触。

[0058] 实施方案14.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1巴-30巴的操作压力的条件下与氧化催化剂接触。

[0059] 实施方案15.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1巴-5巴的操作压力、 10h^{-1} - 30h^{-1} 的重时空速(WHSV)和5,000 h^{-1} -10,000 h^{-1} 的气时空速(GHSV)的条件下与氧化催化剂接触。

[0060] 实施方案16.根据实施方案1所述的方法,其中所述烃二硫醚在约250℃-约550℃的温度下与氧化催化剂接触。

[0061] 实施方案17.根据实施方案1所述的方法,其中所述烃二硫醚在约300℃-约500℃

的温度下与氧化催化剂接触。

[0062] 实施方案18.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1:50-1:10的 O_2 :C的摩尔比例,和1:1-约150:1的 O_2 :S的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

[0063] 实施方案19.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1:20-1:10的 O_2 :C的摩尔比例,和1:1-约150:1的 O_2 :S的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

[0064] 实施方案20.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1:100-1:10的 O_2 :C的摩尔比例,和10:1-100:1的 O_2 :S的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

[0065] 实施方案21.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1:100-1:10的 O_2 :C的摩尔比例,和20:1-50:1的 O_2 :S的摩尔比例的条件下与氧化催化剂接触。

[0066] 实施方案22.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括 $5h^{-1}$ - $50h^{-1}$ 的重时空速(WHSV)的条件下与氧化催化剂接触。

[0067] 实施方案23.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括 $10h^{-1}$ - $30h^{-1}$ 的重时空速(WHSV)的条件下与氧化催化剂接触。

[0068] 实施方案24.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括 $5,000h^{-1}$ - $15,000h^{-1}$ 的气时空速(GHSV)的条件与氧化催化剂接触。

[0069] 实施方案25.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括 $5,000h^{-1}$ - $10,000h^{-1}$ 的气时空速(GHSV)的条件与氧化催化剂接触。

[0070] 实施方案26.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1巴-10巴的操作压力的条件下与氧化催化剂接触。

[0071] 实施方案27.根据实施方案4所述的方法,其中所述烃二硫醚在包括1巴-5巴的操作压力的条件下与氧化催化剂接触。

[0072] 可以由以上说明做出或者衍生出对方法的修改和改变,并且本发明的范围将由所附的权利要求确定。

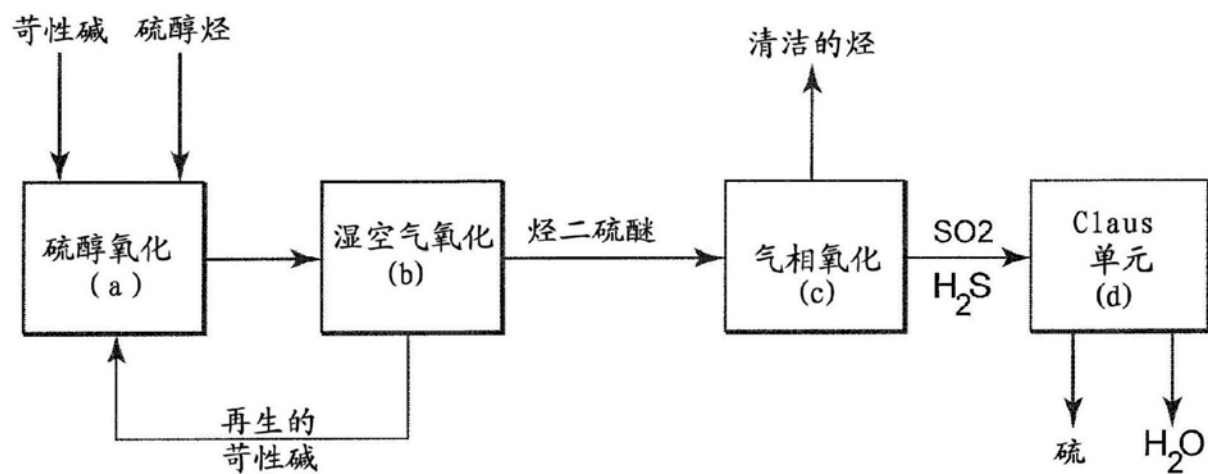


图1

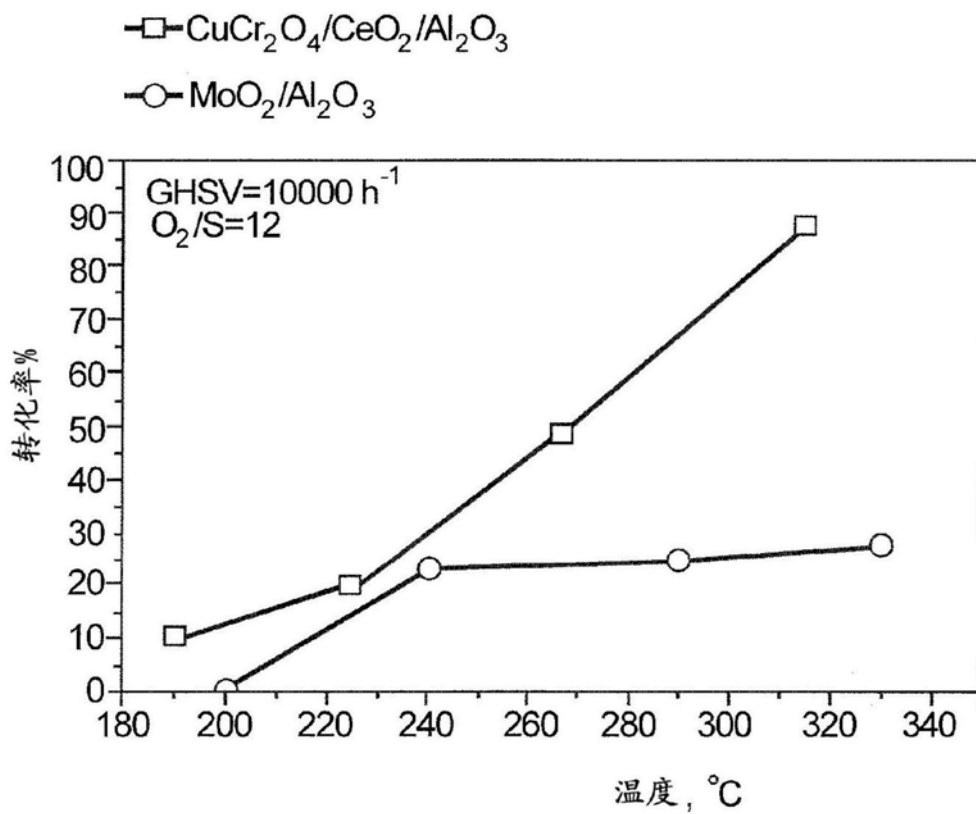


图2

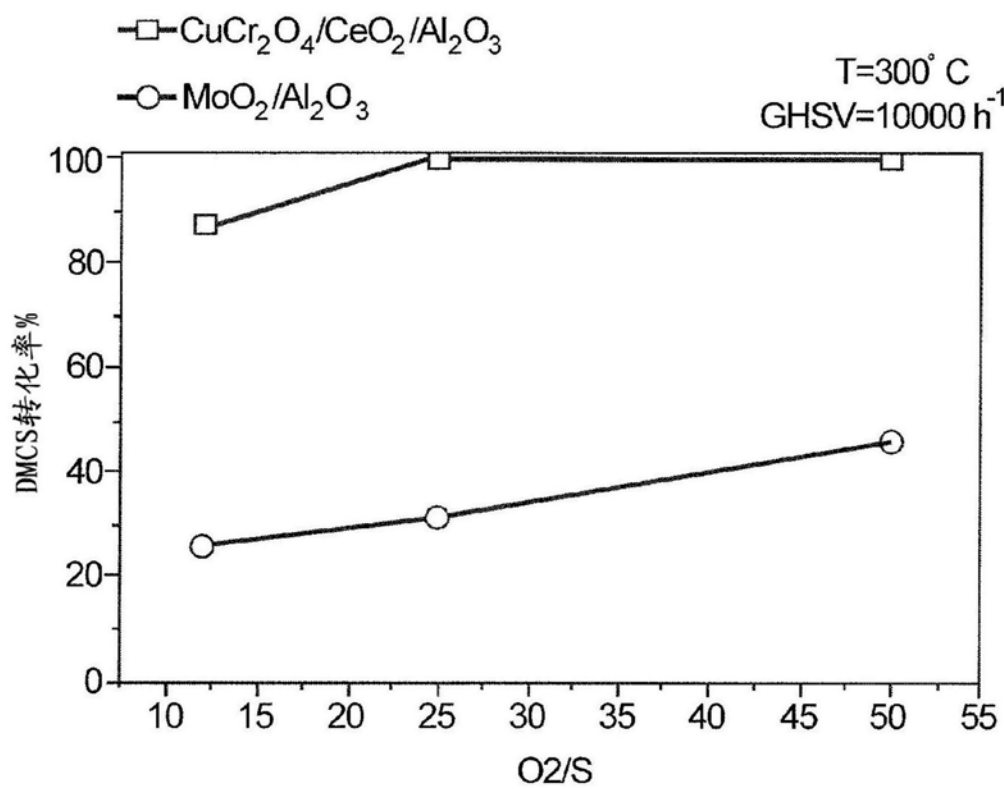


图3