



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102548642 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201080044692. X

(22) 申请日 2010. 08. 23

(30) 优先权数据

61/246592 2009. 09. 29 US

12/856705 2010. 08. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/046309 2010. 08. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/041043 EN 2011. 04. 07

(73) 专利权人 普莱克斯技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 M·M·沙 R·F·德尔内维奇

V·帕帕瓦西利欧

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张萍 李炳爱

(51) Int. Cl.

B01D 53/48(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1208360 A, 1999. 02. 17, 说明书第1页第1段、第5-9页、附图1.

CN 1340603 A, 2002. 03. 20, 说明书具体实施方式、附图1.

CN 1415402 A, 2003. 05. 07, 说明书具体实施方式.

WO 2008/148081 A1, 2008. 12. 04, 说明书具体实施方式、附图1.

JP 平 3-186317 A, 1991. 08. 14, 说明书具体实施方式.

审查员 杨波

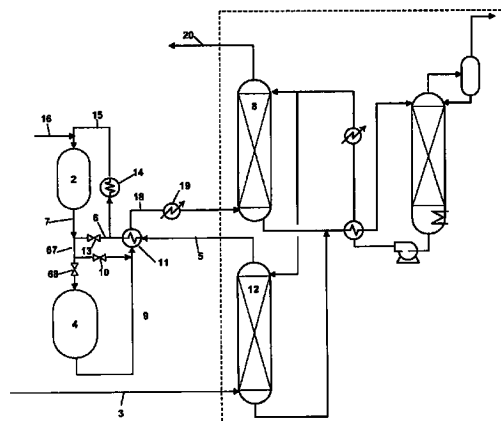
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

用于从炼油厂废气中去除硫的方法

(57) 摘要

将具有高或低浓度的烯烃的炼油厂废气中所含的有机硫化物转化为硫化氢,所述硫化氢可以随后使用常规胺处理系统而被去除。取决于废气流的烯烃浓度,所述方法使用具有或不具有加氢处理装置的催化反应器。所述催化反应器在氢化模式或氧化模式下操作以将有机硫化物的大部分转化为硫化氢。



1. 一种用于从含有氢气和 3 体积%或更少的烯烃的炼油厂废气进料流中去除包含硫化氢 (H_2S) 和有机硫化化合物的硫化化合物的方法,所述方法包括:

a) 通过使所述进料流经过胺吸收器来从所述进料流中去除所述 H_2S 的至少一部分以产生 H_2S 贫化流;

b) 伴随氧气的加入将所述 H_2S 贫化流的第一部分进料到催化反应器中来产生以 340°C 和 450°C 之间的温度离开所述催化反应器的热排出流;

c) 将所述 H_2S 贫化流的第二部分进料到离开所述催化反应器的热排出流中以形成预热的组合流,其中所述第一部分和所述第二部分按量混合,使得所述组合流进料到加氢处理装置中以在所用压力下将所述加氢处理装置的温度维持在 340°C 和 450°C 之间;

d) 在所述加氢处理装置中将所述有机硫化化合物的大部分转化为硫化氢;

e) 冷却离开所述加氢处理装置的产物气流;和

f) 将冷却的产物气流进料到胺硫去除系统以去除所述 H_2S 并产生烃产物流。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述炼油厂废气进料流具有 3% 或更少的烯烃浓度。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中超过 60% 的所述有机硫化化合物转化为 H_2S 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中氢气以氢气与烯烃摩尔比大于 1 存在。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述烃产物流具有 20ppm 以下的硫化化合物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中通过常规启动加热器预热所述 H_2S 贫化流的第一部分。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化反应器是能够在大于 $10,000 \text{ 小时}^{-1}$ 的空间速度下以氢化模式或氧化模式操作的双重模式反应器。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中离开所述加氢处理装置的所述产物气流通过热交换器与所述 H_2S 贫化流热交换来冷却到接近环境温度。

9. 一种用于从至少含有烯烃和包括 H_2S 和有机硫化化合物的硫化化合物的多种炼油厂废气流中去除有机硫化化合物的方法,其中第一废气进料流含有高浓度的烯烃并且第二废气进料流含有低浓度的烯烃,所述方法包括:

a) 将所述第一废气进料流进料到第一胺吸收器以去除所述 H_2S 的至少一部分来产生第一 H_2S 贫化流;

b) 将所述第二废气进料流进料到第二胺吸收器以去除所述 H_2S 的至少一部分来产生第二 H_2S 贫化流;

c) 将所述第一 H_2S 贫化流分离为第一分离流和第二分离流;

d) 在 340°C 和 450°C 之间温度下将所述第一分离流进料到催化反应器中以在所用压力下将所述有机硫化化合物的大部分转化为 H_2S ,以及从所述催化反应器中去除热的第一有机硫贫化流;

e) 将所述第二分离流和所述第二 H_2S 贫化流以按量混合方式组合,使得所得组合流进料到加氢处理装置中并在所用压力下将所述加氢处理装置的温度维持在 340°C 和 450°C 之间,以及将所述有机硫化化合物转化为 H_2S ;

f) 从所述加氢处理装置中去除第二有机硫贫化流;

g) 将所述第一有机硫贫化流和所述第二有机硫贫化流组合以形成组合的有机硫贫化

流；

h) 冷却所述组合的有机硫化物流；和

i) 将冷却的组合的有机硫化物流进料到胺硫去除系统以去除所述 H_2S 并产生产物气流。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述炼油厂废气流含有氢气、饱和及不饱和烃以及碳氧化物，并且氢气与不饱和烃的摩尔比大于 0.5。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述第一分离流具有 10 巴或更大的压力，并且所述催化反应器在没有加入氧气的情况下操作。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述第一分离流具有小于 10 巴的压力，并且将足够量的氧气引入到所述催化反应器中以将温度维持在 340°C 和 450°C 之间。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中将蒸汽引入到所述催化反应器中。

14. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述有机硫化物包括选自硫化物、亚硫酸盐、硫代亚硫酸盐的一种或多种化合物。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述硫化物包括噻吩、硫醇、二硫化物和二烷基硫化物。

16. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述催化反应器是能够在大于 10,000 小时⁻¹的空间速度下以氢化模式或氧化模式操作的双重模式反应器。

17. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述第一废气进料流含有 5% 或更大的烯烃浓度，并且第二废气进料流含有 3% 或更小的烯烃浓度。

用于从炼油厂废气中去除硫的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从来源于石油炼油厂过程的气体中去除硫化合物。在一个方面,其涉及用于从炼油厂废气流中去除硫化合物以产生更有价值的含烃进料气的方法,同时在另一方面,其涉及用于将有机硫化合物转化为可随后使用常规胺处理系统去除的硫化氢。

背景技术

[0002] 石油炼制工业产生一般具有高浓度的硫化合物的大量低价值工艺气体。如已知的,这些炼油厂废气 (ROG) 流产自自在炼油中使用的各种“二级”处理技术诸如催化裂化、加氢处理和延迟焦化过程。大量的 ROG 流来源于石油裂化装置。

[0003] ROG 流由宽范围的气体组成,包括氢气、一氧化碳、二氧化碳和具有超过一个碳原子的烃,所述烃包括饱和(石蜡)和不饱和(烯烃)烃,分别诸如乙烷和亚乙基。乙烷和亚乙基的含量可以高达 30%,并且氢气的含量一般在 15 至 50% 的范围内。硫化合物一般为硫化氢 (H_2S)、羰基硫化物 (COS) 和有机硫化合物如硫醇、噻吩 (thiophene) 和硫化物。 H_2S 的浓度可以大于 1 体积%并且有机硫化合物的浓度可以为百万分之几百份。

[0004] 由于缺乏用于将 ROG 流转化为更有价值产品或可用进料流的有效技术,这些气流中的许多由于其燃料价值而得到使用或在许多情况下被简单燃烧。然而,即便含高浓度的硫化合物的 ROG 流的简单燃烧也可能导致毒性或其它环境不必要的气体如硫氧化物化合物的排放。针对这些不需要的化合物的排放的严格环境法规要求炼油厂购买昂贵的涤气系统以用于在燃烧之前或之后从 ROG 流中更完全的去除硫。

[0005] 将高硫 ROG 流转化为更有价值的低硫的含烃/氢气流可以减少能量损失,提供用于进一步处理的有价值的进料流,并且消除与高硫 ROG 流的燃烧相关的许多环境问题。此外,由于许多烃转化工艺是使用昂贵金属催化剂催化的,所以必须降低硫浓度以避免毒害金属催化剂以便有效使用在作为进料气的 ROG 流中的烃/氢内容物。

[0006] 通常,ROG 流取自多种炼油厂处理装置,被收集并且在炼油厂中的中央位置处脱硫。然而,由于其特定气体组成,可以要求 ROG 流取自单个炼油厂工艺,并且在没有与其它废气流混合的情况下处理和/或使用。

[0007] 许多炼油厂已使用胺硫去除技术。胺硫去除技术是众所周知的,并且是指使用各种胺类化合物(通常简单称为胺类)的水溶液来从含硫气体中去除 H_2S 和二氧化碳 (CO_2) 的一组方法。虽然这些胺系统在去除 H_2S 上十分有效,但它们在去除有机硫物质如硫醇、噻吩、硫化物和其它络合硫化合物方面并不那么有效。对于这些有机硫化合物的去除,通常需要使用苛性的去除系统。苛性的去除系统是昂贵的,使用苛性试剂诸如氢氧化钾(其被认为有毒性)、变为消耗的并要求安全环境处置。

[0008] 含有有机硫化合物的燃料气流的另一个脱硫选择是两步骤法,其由加氢脱硫(例如将有机硫化合物转化为 H_2S) 和采用基于胺的系统或固体硫吸附剂如 ZnO 来随后去除 H_2S 组成。诸如当在蒸汽甲烷重整装置中将天然气用作原料以生产氢气时,这一方法一般用于具有低硫水平(例如 5-10ppm)的天然气原料和 ROG 流的脱硫。在基于蒸汽甲烷重整装置

的氢气厂中的常规加氢处理装置在约 300℃ -400℃ 下操作,采用来自蒸汽甲烷重整装置的废热来预热所述加氢处理装置的进料。用于常规加氢处理装置中的催化剂一般为 CoMo 或 NiMo 催化剂。

[0009] 如上文所述, ROG 流中的有机硫化物可以首先在加氢处理过程中被氢化以形成 H_2S 并随后用常规的胺硫去除系统去除。然而,为了高效地对有机硫化物进行加氢处理,必须经济地且可靠地向系统供应和移除热量以将有机硫转化为 H_2S 。由于 ROG 流一般在低压(诸如 5-10 巴)下被接收,加氢处理装置必须在 290℃ -370℃ 的范围的高温下操作以确保有机硫物质的完全转化。控制加氢处理装置内的温度成为发现成本有效的硫去除方法的关键,因为废热并非总是可得到的。

[0010] 在没有外部热源的情况下实现氢化有机硫化物所需要的高温可能是个问题。含烯烃的气流的氢化是放热反应,因此向该反应提供热量。如果 ROG 流不含有足够浓度的烯烃,则氢化系统将不能够维持用于将有机硫化物转化为 H_2S 的适当温度并且必须向反应器提供外部热量。如果 ROG 流含有过高的烯烃浓度,则加氢处理装置可能过热,导致催化剂损坏或毁坏。

[0011] 该问题的一个解决办法是用来自加氢处理装置产物的再循环流稀释含高水平的烯烃的 ROG 流。然而,这需要使系统复杂化的再循环压缩机,使得其较不可靠并且增加成本。同样, ROG 流通常具有显著的组成可变性,其使得具有基于再循环压缩机的系统的加氢处理装置难以设计和控制。最后,由于 ROG 进料流的典型低压,加氢处理装置在低空间速度(诸如小于 1000 小时⁻¹)下操作,其需要该反应器极大增加额外资本成本。空间速度在本文定义为在标准条件(标准 m³/hr)下 ROG 流的体积流量除以反应器体积(m³)。由于催化反应器催化剂的成本显著高于常规加氢处理装置催化剂的成本,所以取决于操作因素如催化剂成本、压力和烯烃浓度,更佳解决办法可能是两种反应器的组合。

[0012] 因此,本发明提供一种硫处理系统,其灵活性足以处理具有不同硫浓度、不同有机硫化物 and 不同烯烃含量的 ROG 流,同时仍是经济的。本发明将不连续供应外部热源用于氢化反应,消除使用到加氢处理装置的再循环流来控制温度的需要,并允许使用降低资本成本的较小反应器。最后,本发明允许消除苛性硫去除系统,并用采用与胺吸收器一起使用的催化反应器替换它们,所述胺吸收器更可靠,更容易操作并且可以与现有炼油厂胺系统集成。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供一种用于从炼油厂废气流中去除硫化物以产生更有价值的含烃进料气的方法。本发明提供操作的灵活性以针对:(a) 当 ROG 流含有这种低浓度的烯烃,使得在没有外部供应热量的情况下,加氢处理装置中的反应不能被维持在足以将有机硫化物转化为 H_2S 的温度下时;和 (b) 当 ROG 流含有这种高浓度的烯烃,使得常规加氢处理装置中的温度变得过高并损坏催化剂时或;(c) 当烯烃组成可变性使得在任何给定时间 ROG 流都下落入以上 (a) 或 (b) 类内时或 (d) 当 ROG 蒸汽含有常规加氢处理装置中能被处理的烯烃浓度,但与常规加氢处理装置反应器相比,催化反应器所需的反应器/催化剂的成本更低时。

[0015] 根据本发明的一个实施方案,提供一种用于从含氢气和低浓度的烯烃的炼油厂废气进料流中去除包含硫化氢 (H_2S) 和有机硫化物的硫化物的方法,所述方法包括:

[0016] a) 通过使所述进料流经过胺吸收器来从所述进料流中去除所述 H_2S 的至少一部分以产生 H_2S 贫化流 (H_2S depleted stream) ;

[0017] b) 伴随氧气的加入将所述 H_2S 贫化流的第一部分进料到催化反应器中来产生以 $340^\circ C$ 和 $450^\circ C$ 之间的温度离开所述催化反应器的热排出流 (effluent stream) ;

[0018] c) 将所述 H_2S 贫化流的第二部分进料到离开所述催化反应器的热排出流中以形成预热的组合流 (combined stream), 其中所述第一部分和所述第二部分按量混合, 使得所述组合流进料到加氢处理装置中以在所用压力下将所述加氢处理装置的温度维持在约 $340^\circ C$ 和 $450^\circ C$ 之间 ;

[0019] d) 在所述加氢处理装置中将所述有机硫化合物的大部分转化为硫化氢 ;

[0020] e) 冷却离开所述加氢处理装置的产物气流 ; 和

[0021] f) 将冷却的产物气流进料到胺硫去除系统以去除所述 H_2S 并产生烃产物流。

[0022] 在本发明的另一个实施方案中, 提供一种用于从至少含有烯烃和包括 H_2S 和有机硫化合物的硫化合物的多种炼油厂废气流中去除有机硫化合物的方法, 其中第一废气进料流含有高浓度的烯烃并且第二废气进料流含有低浓度的烯烃, 所述方法包括 :

[0023] a) 将所述第一进料流进料到胺吸收器以去除所述 H_2S 的至少一部分来产生第一 H_2S 贫化流 ;

[0024] b) 将所述第二进料流进料到胺吸收器以去除所述 H_2S 的至少一部分来产生第二 H_2S 贫化流 ;

[0025] c) 将所述第一 H_2S 贫化流分离为第一分离流和第二分离流 ;

[0026] d) 在 $340^\circ C$ 和 $450^\circ C$ 之间温度下将所述第一分离流进料到催化反应器中以在所用压力下将所述有机硫化合物的大部分转化为 H_2S , 以及从所述催化反应器中去除热的第一有机硫贫化流 ;

[0027] e) 将所述第二分离流和所述第二 H_2S 贫化流以按量混合方式组合, 使得所得组合流进料到加氢处理装置中并在所用压力下将所述加氢处理装置的温度维持在约 $340^\circ C$ 和 $450^\circ C$ 之间, 以及将所述有机硫化合物转化为 H_2S ;

[0028] f) 从所述加氢处理装置中去除第二有机硫贫化流 ;

[0029] g) 将所述第一有机硫贫化流和所述第二有机硫贫化流组合以形成组合的有机硫贫化流 ;

[0030] h) 冷却所述组合的有机硫贫化流 ; 和

[0031] i) 将冷却的组合的有机硫贫化流进料到胺硫去除系统以去除所述 H_2S 并产生产物气流。

[0032] 在另一个实施方案中, 提供一种从至少含有氢气和高浓度的烯烃的炼油厂废气进料流中去除 H_2S 和有机硫化合物的方法, 其包括 :

[0033] a) 通过使所述进料物流经过胺吸收器来从所述进料流中去除所述 H_2S 的至少一部分以产生 H_2S 贫化流 ;

[0034] b) 在 $340^\circ C$ 和 $450^\circ C$ 之间温度下将所述 H_2S 贫化流进料到催化反应器中以在所用压力下将所述有机硫化合物的大部分转化为 H_2S ;

[0035] c) 冷却离开所述催化反应器的产物气流 ; 和

[0036] d) 将冷却的产物气流进料到胺硫去除系统以去除所述 H_2S 并产生产物气流。

[0037] 在另一个实施方案中,提供一种从含有氢气、碳氧化物和烯烃的炼油厂废气进料流中去除 H_2S 和有机硫化合物的方法,其包括:

[0038] a) 通过使所述进料流经过胺吸收器来从所述进料物流中去除所述 H_2S 的至少一部分以产生 H_2S 贫化流;

[0039] b) 确定所述进料流或 H_2S 贫化流的烯烃浓度;

[0040] c) 根据所述进料物流或所述 H_2S 贫化流中的烯烃浓度来确定工艺流程,使得:

[0041] (I) 当所述烯烃浓度被确定为 3% 或更少时,

[0042] (i) 伴随氧气的加入将所述 H_2S 贫化流的第一部分进料到催化反应器中以在所用压力下将所述催化反应的温度维持在 340°C 和 450°C 之间并将所述有机硫化合物的大部分转化为 H_2S ;

[0043] (ii) 将所述 H_2S 贫化流的第二部分进料到离开所述催化反应器的热排出流中;

[0044] (iii) 将所述热排出流进料到加氢处理装置中并将温度维持在 340°C 和 450°C 之间以将所述有机硫化合物的大部分转化为 H_2S 并产生富含 H_2S 的产物气流 (H_2S rich product gas stream);

[0045] (iv) 冷却离开所述加氢处理装置的所述富含 H_2S 的产物气流;和

[0046] (v) 将冷却的富含 H_2S 的产物气流进料至胺硫去除系统以去除所述 H_2S 并产生硫贫化产物流;或

[0047] (II) 当所述烯烃浓度被确定为 5% 或更大时,

[0048] (i) 将所述 H_2S 贫化流进料到催化反应器中并将温度维持在约 340°C 和 450°C 之间以在所用压力下将所述有机硫化合物的大部分转化为 H_2S 并产生产物气流;(ii) 引导所述产物气流绕过所述加氢处理装置;(iii) 冷却所述产物气流;和 (iv) 将冷却的产物气流进料到胺硫去除系统来去除所述 H_2S 以产生硫废弃产物物流。

[0049] 在最后实施方案中,提供一种从至少含有氢气和低浓度的烯烃的炼油厂废气进料流中去除 H_2S 和有机硫化合物的方法,其中氢气与烯烃的摩尔比大于 0.5,所述方法包含:

[0050] a) 通过使所述进料流经过胺吸收器来从所述进料流中去除所述 H_2S 的至少一部分以产生 H_2S 贫化流;

[0051] b) 在 340°C 和 450°C 之间温度下将所述 H_2S 贫化流进料到催化反应器中以在所用压力下将所述有机硫化合物的大部分转化为 H_2S ;

[0052] c) 冷却离开所述催化反应器的产物气流;和

[0053] d) 将冷却的产物气流进料到胺硫去除系统以去除所述 H_2S 并产生产物气流。

[0054] 附图简述

[0055] 为了更完全理解本发明及其优点,应结合附图参阅以下详细说明,在附图中:

[0056] 图 1 是示出本发明的实施方案的示意图。

[0057] 图 2 是示出本发明的另一实施方案的示意图。

[0058] 发明详述

[0059] 本发明的工艺和系统涉及含烯烃 ROG 流的灵活和有效的使用。ROG 流来自多种来源,诸如来自流化床催化裂化 (FCC) 装置、加氢裂化装置和延迟焦化装置,并且含有不同类型和浓度的硫化合物。这些硫化合物(包括如下文所述的各种有机硫化合物)在 ROG 流的进一步处理或将 ROG 流用作燃料气体之前必须被去除。

[0060] 来自各种炼油厂过程的 ROG 流可以被组合成单一 ROG 流,或者可以分离为含有高烯烃浓度的那些 ROG 流和含有低烯烃浓度的那些 ROG 流。在大多数炼油厂中,ROG 流基于其来源会自然地具有高或低烯烃浓度。所述烯烃浓度将决定最佳的硫去除方法,并且具有变化的烯烃浓度的单一物流或两个物流可以被同时处理。如本文所用,“具有低浓度的烯烃的” ROG 流具有 3 体积%或更小的烯烃浓度,“具有高浓度的烯烃的”那些 ROG 流具有 5 体积%或更大的烯烃浓度。如所理解的,基于废气流的最终组成,这些浓度的小变化是可能的。具有中间范围(诸如约 4 体积%)的烯烃的 ROG 流通常可以用常规加氢处理技术来处理,但由于低压力的原因,常规加氢处理装置的空间速度可能不到 1000 小时^{-1} 。根据本发明方法,通过集成到现有炼油厂硫去除系统和后续 Claus 硫去除系统中,可以在无显著资本投资或工艺改进的情况下,从所有典型 ROG 流中有效去除硫化合物。在去除之后,可以将硫贫化流用作燃料气体或用作进一步处理中的进料气流。当用作燃料气体时,炼油厂可以实现可接受的硫氧化物排放。

[0061] 将本发明方法集成到在使用硫吸收器的炼油厂类型中使用的常规硫去除系统中。这种系统一般是使用胺的水溶液的胺硫去除系统,并且最普遍使用的胺是烷醇胺、单乙醇胺、二乙醇胺和甲基二乙醇胺。典型胺气处理工艺包括一个或多个吸收器、再生器和附属工艺设备。在吸收器中,向下流动的胺溶液从向上流动的含硫气体(酸气)中吸收 H_2S 和 CO_2 以产生作为产物气体的脱硫气流(即 H_2S 贫化流)以及“富含”被吸收的酸性气体的胺溶液。得到的富胺溶液随后被按路线输送到再生器(通常为具有再沸器的汽提塔)中以产生被再循环以便在吸收器中被再使用的再生的或“贫”胺溶液。来自再生器的汽提的塔顶气(overhead gas)产物是浓缩的 H_2S 和 CO_2 流。该富含 H_2S 汽提气体物流一般被按路线输送到常规 Claus 硫去除工艺中以将 H_2S 转化为元素硫。在一些装置中,超过一个胺吸收器装置可以共享共用的再生器装置。胺处理系统在图 1 中示于虚线框内,并且不单独视为本发明的一部分。

[0062] 如本文所用,术语“有机硫化合物”旨在包括简单的、复杂的和环状的有机硫分子和物质,其中中央硫原子直接与一个或多个碳原子连接。这种化合物的实例包括但不限于有机硫酸(诸如磺酸、亚磺酸和次磺酸)和非酸性有机硫化合物(诸如硫化物、亚砷和砷)。一般在炼油厂工艺气体中发现的硫化合物中的许多通过较普通的命名法而已知,诸如硫化物、亚硫酸盐、硫代亚硫酸盐、噻吩(thiophene)、硫醇、二硫化物和二烷基硫化物。正是这些有机硫化合物使得常规硫去除方法较不有效。

[0063] 根据本发明,通过适当组合和使用催化反应器和常规加氢处理反应器来处理 ROG 流以将所述流内的有机硫化合物转化为 H_2S 。用于本发明的催化反应器公开在美国专利 7,547,422 和 7,037,485 中,并且提供使用相同催化剂和高效热集成的双重模式操作(氢化和氧化)。美国专利 7,547,422 和 7,037,485 的教导内容以引用方式并入本文。催化反应器在空间速度大于 $10,000 \text{ 小时}^{-1}$ 、优选大于 $50,000 \text{ 小时}^{-1}$ 下操作,并且可以与常规加氢处理装置一起使用或不与常规加氢处理装置一起使用以将有机硫化合物转化为 H_2S 。本文所用催化反应器可以在双重模式即无氧的氢化模式或者有氧的氧化模式下操作。

[0064] 催化反应器采用含有一种或多种第 VIII 族金属、优选铂、铑、钯、镍或钨的已知催化剂。催化剂的结构优选是由网状泡沫、蜂窝状物组成的整体料或以螺旋构型卷曲的波纹箔,尽管可以采用其它结构。还可以使用呈网状泡沫或蜂窝状物结构的催化剂涂布珠、粒料

或陶瓷整体料。

[0065] 通常,首先将含氢气的 ROG 进料流加热到约 150 至 250℃之间,并随后进料到催化反应器和常规氢化反应器的连通系统中。当 ROG 进料流具有低浓度的烯烃时,在常规加氢处理装置中由烯烃到石蜡的转化反应产生的热量不足以将反应器温度维持在约 340-400℃的所需范围内。为了产生所需热量,ROG 进料流的一部分可以被引导到其中加入了氧气和任选蒸汽的催化反应器中。通过氢气与氧气燃烧,在催化反应器中产生该反应所需热量。离开催化反应器的热反应气体可以随后被加入到剩余 ROG 进料流中并且在较高温度下进料至加氢处理装置中,从而加氢处理装置中的温度上升(由于烯烃的转化)使在加氢处理装置的出口处的温度提高到约 340-400℃的所需范围。ROG 进料流将一般含有充分超过烯烃氢化、硫转化和氧气燃烧反应所需量的氢气,但如果存在的氢不足以完成这些反应,则可以按需要加入氢气。在这种情况下,可以从另一个含氢流、从现有的现场氢生产(如果可得)或从储存中加入氢。在这些加氢处理装置温度下将有机硫化物转化为 H₂S。将来自加氢处理装置的排出流(或产物气体)冷却至接近环境温度并进料到用于 H₂S 去除的常规胺硫回收装置。

[0066] 如果 ROG 进料流含有高浓度的烯烃,则其可以被直接进料至可以按需要以氢化模式(无氧)或双重模式(有氧)操作的催化反应器。如果加氢处理装置在诸如可能通过高浓度的烯烃的转化产生的过高温下操作,则热敏感加氢处理催化剂会受到损害或破坏。因此,在此情况下,绕过该加氢处理装置。催化反应器的操作模式(氢化或氧化)将取决于 ROG 进料流的压力以及有机硫浓度。烯烃的氢化优选在较高压力和较低硫浓度下进行。如果物流状况使得烯烃氢化的程度未产生足够热量来在反应器出口处实现至少约 340℃,则可以加入氧气以与氢气燃烧并供应额外热量以满足温度需要。控制氧气加入,使得反应器出口温度维持在约 340℃-400℃。氢气过量存在以确保氧气转化基本上完成。氢气优选以大于 0.5 且更优选大于 1 的氢气与烯烃摩尔比存在于 ROG 进料流中。通常,如果 ROG 进料流的压力大于 10 巴且更优选大于 15 巴,则催化反应器将在氢化模式下操作。如果 ROG 进料流的压力小于 10 巴,则催化反应器将在加入一些氧气的情况下操作。氧气加入用于通过氧气与氢气的反应提供补充热量。加入的氧气的量将取决于所需氢化反应的程度,并且将受到控制以使得反应器出口温度被维持在约 340℃-450℃之间。ROG 进料流中的有机硫化物的大部分在任何操作模式下转化成 H₂S,因此有效地使用进料的热能并降低催化剂损害的风险。离开催化反应器的排出流再被冷却到接近环境温度,并进料到如上所述的用于 H₂S 去除的常规胺硫回收装置。

[0067] 本发明的方法通过参阅附图而被最好地理解。图 1-2 示出本发明的两个实施方案的基本工艺流程。虽然该方法的所有重要方面都被示出,但应理解且对本领域技术人员容易显而易见,可以存在其它次要的方面或特征。未描述常规胺处理系统的细节,因为它们为本领域技术人员所熟知。

[0068] 现在参阅图 1,针对其中存在含有单一烯烃的 ROG 进料流的情况描述本发明的一个实施方案的硫去除方法。在此实施方案中,ROG 流可以直接来自多个炼制过程中的一个,或者可以收集自多个过程并作为收集流进料。当有机硫化物如硫醇、噻吩和二硫化物与 H₂S 组合存在时,则 ROG 进料流(3)被进料到胺硫去除系统(下文称“胺处理器”)的吸收器(12),该吸收器(12)将离开的 H₂S 贫化流(5)中的 H₂S 浓度降低到低于约 50ppm、优选低

于 30ppm。吸收器 (12) 可以已与胺处理器连接或集成到胺处理器中,但一般会是为了实施本发明的方法而添加的单独装置。因为大多数有机硫化合物在胺处理器中不能被基本上去除,并且可能大于 50ppm 的量 (以及高达几百 ppm 的量) 残存,所以需要额外处理。

[0069] 离开吸收器 (12) 且继续具有高浓度的有机硫化合物的 H_2S 贫化流 (5) 首先在同流换热器 (11) 或其它适宜的热交换器中预热,并随后分离为两个物流,作为物流 (15 和 6) 示出。第一分离流 (split stream) (15) 被送到催化反应器 (2),第二分离流 (6) 被送到加氢处理装置 (4)。将足够量的氧气在进入催化反应器 (2) 之前经由管路 (16) 引入到第一分离流 (15) 中,以在氧化模式下操作该反应器并且为转化反应提供所需热量。任选地,第一分离流 (15) 可以在将在启动期间受热的常规启动加热器 (14) 中预热。调节经由管路 (16) 的氧气流和第一分离流 (15),以提供与 ROG 进料流 (3) 中存在的氢气的充分反应,从而产生水和热量以将催化反应器 (2) 内的温度和离开催化反应器 (2) 的排出流 (7) 的温度提高到约 340℃至 450℃之间。通过将排出流 (7) 的反应温度维持在约 340℃以上,有机硫化合物的大部分、一般超过 60%、且优选超过 70% 转化为 H_2S 。

[0070] 离开催化反应器 (2) 的排出流 (7) 随后与第二分离流 (6) 混合,并且经由管路 (67) 进料到加氢处理装置 (4)。离开催化反应器 (2) 的热排出流 (7) 与较冷第二分离流 (6) 的混合产生具有足够高温度的预热组合流 (67),使得即便在低浓度的烯烃存在的情况下,加氢处理装置 (4) 可将有机硫化合物转化为 H_2S 。通过从第二分离流 (6) 加入到排出流 (7) 的气体的体积,将组合流 (67) 的温度控制在 200℃与 350℃之间、更优选在 225℃与 275℃之间。根据 ROG 进料流 (3) 的烯烃浓度,可以调节来自第一分离流 (15) 的气体的体积、来自第二分离流 (6) 的气体的体积和加入到第一分离流 (15) 的氧气的体积以在加氢处理装置 (4) 入口处维持所需的温度范围。这可以通过本领域技术人员监测各种蒸汽的温度来确定或者可以使用处理器和数值驱动机构 (value actuation means) 自动控制。经加氢处理的排出流 (9) 以约 340-400℃离开加氢处理装置 (4),通过经由同流换热器 (11) 与 H_2S 贫化流 (5) 热交换而冷却,经由管路 (18) 送到冷却器 (19) 和送到胺处理器的吸收器 (8) 以去除 H_2S 。烃产物流 (20) 将具有低的硫残存水平、优选 20ppm 以下的硫化合物。在现有胺处理器中一般已存在吸收器 (8)。如果所需,可对该物流进行进一步处理,以用固体硫吸附剂如氧化锌、氧化铁、活性炭或苛性处理或任何其它精加工硫去除技术 (polishing sulfur removal technique) 来去除硫以使用常规系统进一步降低硫水平。

[0071] 再次参阅图 1,针对其中 ROG 进料流含有高浓度的烯烃并且以高压或低压被提供到硫去除工艺的情况,示出替代性操作。对本发明的目的来说,高压为 10 巴或更大,低压为小于 10 巴。在此实施方案中,可以通过关闭阀 (13) 和 (68) 并且开启阀 (10) 来绕过加氢处理装置 (4)。以此方式,含烯烃的 ROG 进料流 (3) 可以在没有常规加氢处理装置 (4) 的情况下被处理,其中排出流 (7) 离开催化反应器 (2) 并且经由旁路阀 (valve) (10) 绕过加氢处理装置 (4),如所示。为便于解释,该实施方案以具有旁路阀的旁路模式示出,但可以作为独立的硫去除系统使用,其中从工艺中排除了加氢处理装置 (4) 和旁路阀 (valve) (13、68 和 10)。

[0072] 将含有高烯烃浓度以及高 H_2S 含量的 ROG 进料流 (3) 以诸如低于 10 巴的低压提供给吸收器 (12),并通过吸收器 (12) 处理以降低 H_2S 含量,优选降低到低于 20ppm。 H_2S 贫化流 (5) 以高烯烃含量离开吸收器 (adsorber) (12),并经由管路 (15) 进入催化反应器 (2),

该 H_2S 贫化流 (5) 未被分离 (阀 13 关闭) 并且其中其与从管路 (16) 输送的氧气混合。任选地, H_2S 贫化流 (5) 可以通过如上所述的加热器 (14) 预热。来自管路 (16) 的氧气与存在的氢气反应以产生水和热量, 从而将离开催化反应器 (2) 的排出流 (7) 的温度提高到 250°C 和 450°C 之间, 优选 300°C 和 400°C 之间。或者, 当 RGP 流 (3) 的压力高, 为 10 巴或更高且优选为 15 巴以上时, 该催化反应器 (2) 可以仅在不加入氧气的氢化模式下操作 (在此情况下氧气流被终止)。在此情况下将通过物流 (15) 中包含烯烃的氢化来提供所需热量。ROG 进料流 (3) 中的有机硫化化合物的大部分、超过 60% 且优选 70% 可从氧化和 / 或氢化反应转化为 H_2S , 前提是排出流 (7) 的温度维持在 300°C 以上。排出流 (7) 经由旁路阀 (10) 绕过加氢处理装置 (4), 通过经由同流换热器 (11) 预热离开吸收器 (12) 的 H_2S 贫化流 (5) 而被冷却, 并经由管路 (18) 送到冷却器 (19), 以使气流在送到胺处理器的吸收器 (8) 之前接近环境温度。另外, 胺处理器 (8) 将 H_2S 去除至低水平, 诸如 20ppm 以下的硫化化合物。

[0073] 在本发明的另一个实施方案中, 处理两个 ROG 流以便去除硫。这些 ROG 进料流或者已单独地在炼油厂内被接收, 或者可以被隔离为两个 ROG 进料流。所述物流中的一个可包含高浓度的烯烃 (5 体积% 或更大), 一个物流可包含低浓度的烯烃 (3 体积% 或更少)。

[0074] 现参阅图 2, 包含高烯烃浓度的第一 ROG 进料流 (40) 经由胺吸收器 (50) 输送, 作为第一 H_2S 贫化流 (21) 离开, 并且被分离成第一分离流 (24) 和第二分离流 (22)。包含低烯烃浓度的第二 ROG 进料流 (42) 经由胺吸收器 (52) 输送并且作为第二 H_2S 贫化流 (28) 离开。第二 H_2S 贫化流 (28) 与第一分离流 (24) 结合以形成第一组合流 (31), 该第一组合流 (31) 经由同流换热器 (27) 输送并且发送至加氢处理装置 (40)。加氢处理装置 (40) 将第一组合流 (31) 内的有机硫化化合物转化为 H_2S , 并且将第一组合流 (31) 内所含的烯烃氢化以提供转化反应所需的热量。任选地将第二分离流 (22) 与经由管路 (25) 进料的氧气混合, 并且输送到催化反应器 (30) 以将有机硫化化合物转化为 H_2S 。如果第二分离流 (22) 的压力和硫浓度使得烯烃氢化而将反应器温度提高到约 340°C 以上, 则不加入氧气并且终止氧气流。如果氢化反应不足以将该温度提高到约 340°C 以上, 则加入氧气, 其将与存在的氢气反应以产生额外热量而将该温度提高到约 $340-400^\circ\text{C}$ 。通常, 在 10 巴或更大以上且在优选 15 巴以上, 催化反应器 (30) 可以在不加入氧气的氢化模式下操作并且不将氧气引入到第二分离流 (22) 中。在此情况下, 通过烯烃的氢化提供维持该反应的所需热量。

[0075] 将分别经由管路 (26) 和 (29) 离开催化反应器 (30) 和加氢处理装置 (40) 的有机硫贫化气体组合以形成第二组合流 (32), 并且通过经由同流换热器 (27) 预热第二 H_2S 贫化 ROG 进料流 (31) 而被冷却。冷却的产物流 (33) 被输送到用于 H_2S 去除的胺处理器 (54) 以提供具有诸如 20ppm 以下的低硫浓度的烃流。通过改变具有高烯烃浓度的第一分离流 (24) 与具有低烯烃浓度的第二 H_2S 贫化 ROG 进料流 (28) 的混合体积和流量比, 可以将第一组合流 (31) 中的适当浓度的烯烃输送到加氢处理装置 (40) 以将温度维持在约 340°C 至 450°C 的所需操作窗口处。在测量 ROG 进料流的烯烃浓度且考虑方法和温度要求之后, 本领域技术人员容易确定混合体积。

[0076] 本发明的其它变型包括使用替代性硫去除系统代替胺处理器。虽然已参阅某些实施方案详细描述了本发明, 但本领域技术人员将认识到在权利要求书的精神和范围内存在本发明的其它实施方式。

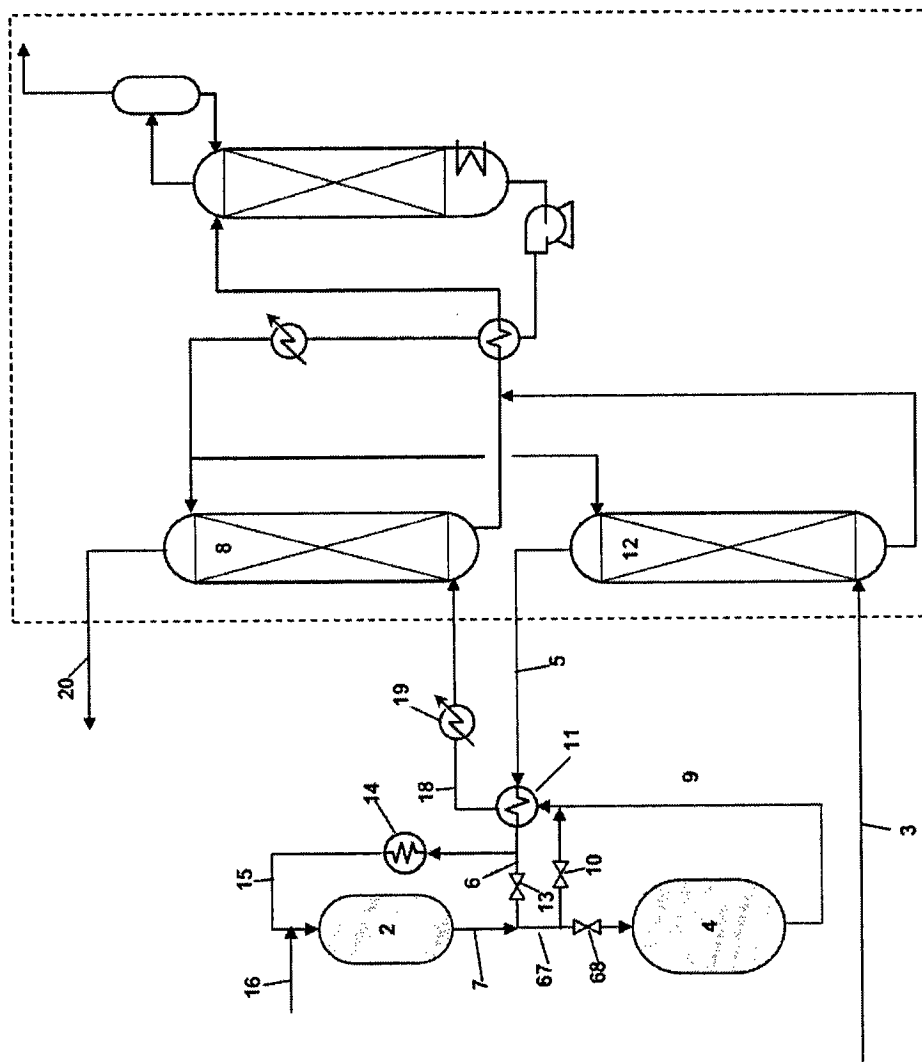


图 1

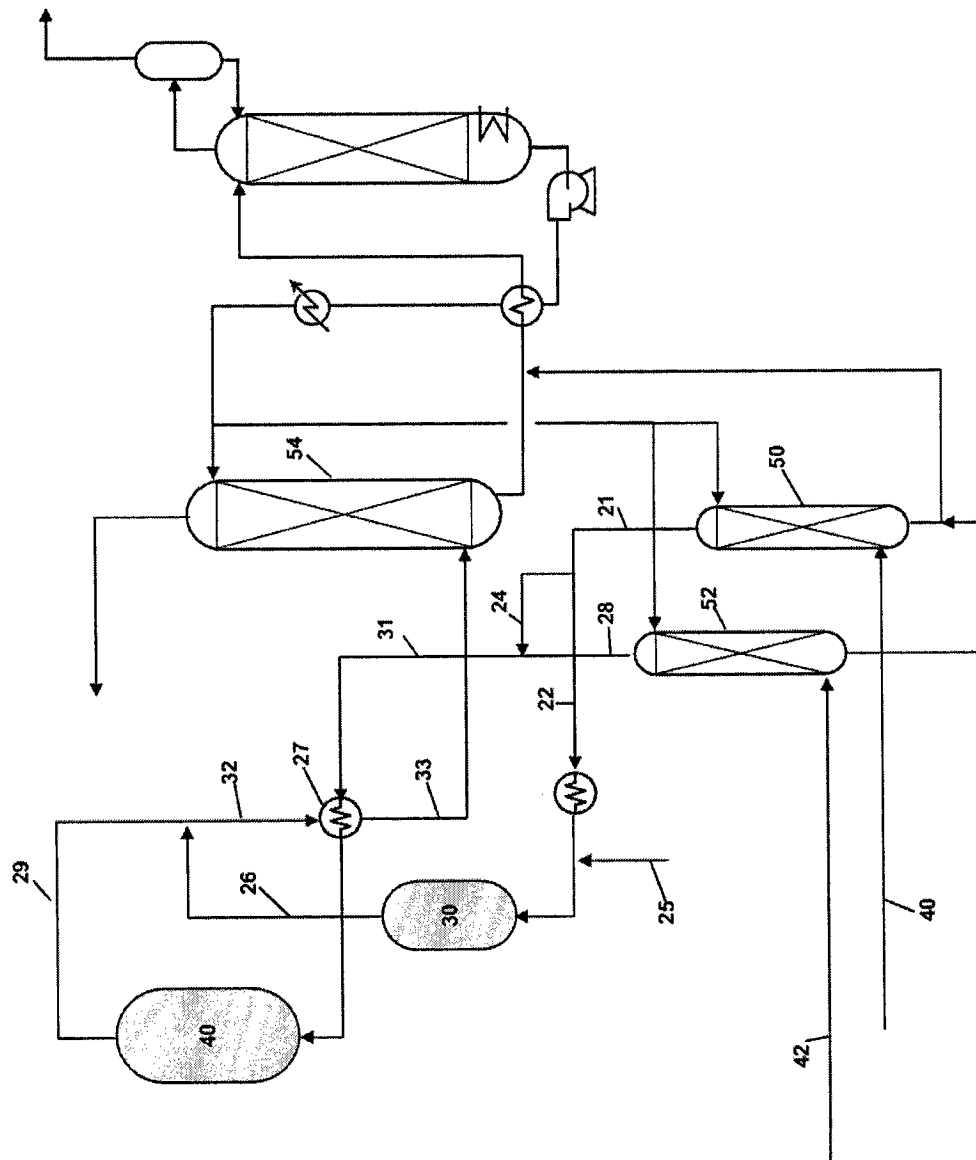


图 2