



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106064015 A

(43)申请公布日 2016. 11. 02

(21)申请号 201610506054.4	<i>B01D 53/75</i> (2006.01)
(22)申请日 2009.03.27	<i>B01D 53/86</i> (2006.01)
(30)优先权数据	<i>C10G 25/00</i> (2006.01)
08/02.345 2008.04.25 FR	<i>C10G 35/04</i> (2006.01)
(62)分案原申请数据	<i>C10G 45/04</i> (2006.01)
200980114751.3 2009.03.27	<i>C10G 45/10</i> (2006.01)
	<i>C10G 69/08</i> (2006.01)

(71)申请人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃-马迈松

(72)发明人 J.科辛斯 O.迪克勒 Q.德比舍尔
F.勒佩尔蒂埃

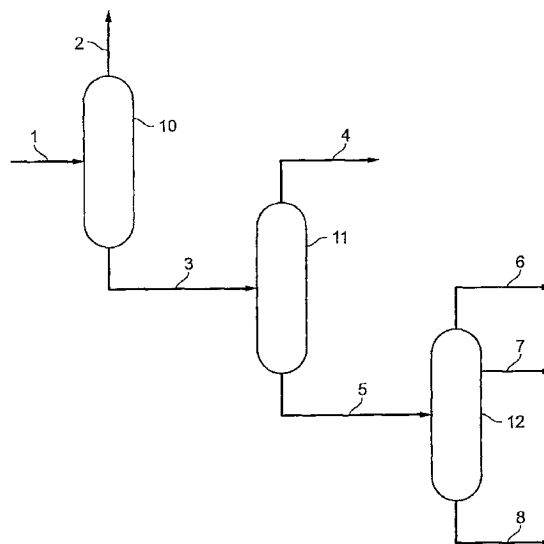
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 黄念 彭昶

(51)Int.Cl.
B01D 53/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称
从烃馏分中除去氯化物

(57)摘要
本发明涉及通过除去呈氯化氢和有机氯化物的形式的氯的纯化方法,其通过在氢气存在下使来自重整、芳香化合物制备、脱氢、异构化或加氢区域的流出物的至少一部分在包括串联排列的两种物质的除去区域上接触,所述流出物部分包括烯烃、氯化氢和有机氯化物,其中第一种物质是包括沉积在无机载体上的至少一种VIII族金属的物质,第二种物质是氯化氢的吸附剂。



1. 通过除去呈氯化氢和有机氯化化合物的形式的氯的纯化方法, 通过在氢气存在下使来自重整区域的流出物的至少一部分在包括串联排列的两种物质的除去区域上接触, 其中所述流出物部分包括烯烃、氯化氢和有机氯化化合物, 第一种物质是包括沉积在无机载体上的至少一种VIII族金属的物质, 第二种物质是氯化氢的吸附剂, 其中该氯化氢的吸附剂是用碱金属或碱土金属促进的氧化铝。

2. 权利要求1的通过除去氯的纯化方法, 其中来自该重整区域的流出物的至少一部分循环通过气液分离器, 所述分离器产生富含氢气的气体流(A)和液体流出物(B), 所述液体流出物输送至稳定塔, 所述稳定塔产生至少两种馏分: 第一轻馏分(C)和第一重馏分(D), 所述第一重馏分输送至分馏塔, 产生至少两种馏分: 在塔顶取出的第二轻馏分(E1)和第二重馏分(F), 该馏分(E1)能通向苯加氢区域, 该纯化区域位于来自该气液分离器、稳定塔和分馏塔的任何流上。

3. 权利要求2的通过除去氯的纯化方法, 其中所述分馏塔产生至少三种馏分: 在塔顶取出的第二轻馏分(E1)、在塔顶和塔进料口之间取出的馏分(E2)和第二重馏分(F), 馏分(E1)和(E2)每种都可以输送至苯加氢区域。

4. 权利要求3的通过除去氯的纯化方法, 其中该纯化区域位于富含氢气的气体流(A)、液体流出物(B)或馏分(E1)或(E2)中至少一种上。

5. 权利要求1~4之一的通过除去氯的纯化方法, 其中该除去区域是在氢气存在下, 以高于5的氢与氯的摩尔比, 在25~350°C的温度和在0.2~5MPa的压力操作。

6. 权利要求1~5之一的通过除去氯的纯化方法, 其中该除去区域的两种物质装填在相同反应器中或装填在两个不同的反应器中。

7. 权利要求6的通过除去氯的纯化方法, 其中该两种物质装填在同一反应器中, 以及其中该第一种物质是包括沉积在无机载体上的至少一种VIII族金属的物质, 该第二种物质是氯化氢的吸附剂。

8. 权利要求7的通过除去氯的纯化方法, 其中当该第二种物质被饱和时, 将其单独卸除同时将待处理的进料转向至包括氯化氢吸附剂的第三反应器中。

9. 权利要求1~8之一的通过除去氯的纯化方法, 其中该第一种物质包括选自由铂和钯形成的组的至少一种VIII族金属。

10. 权利要求1~9之一的通过除去氯的纯化方法, 其中该第一种物质包括至少一种选自由氧化铝、二氧化硅、二氧化硅氧化铝、二氧化硅氧化镁、氧化钛和铝硅酸盐形成的组的无机载体。

11. 权利要求1~10之一的通过除去氯的纯化方法, 其中该碱金属或碱土金属的含量为相比于该吸附剂的总重量的0.5~70重量%。

12. 权利要求1~11之一的通过除去氯的纯化方法, 其中第一种物质的来自第VIII族的金属是钯, 并且其中钯被沉积在催化剂颗粒的表面的皮层构造中, 该皮层厚度为100~700微米。

从烃馏分中除去氯化物

[0001] 本申请是以下申请的分案申请：申请日2009年3月27日，申请号200980114751.3，发明名称“从烃馏分中除去氯化物”。

[0002] 本发明涉及通过除去呈氯化氢和有机氯化物的形式的氯的纯化方法。

[0003] 我们将在用于通过对来自重整区域的流出物的一部分的除去氯的纯化方法的情况中描述本发明。

[0004] 催化重整的目的之一是得到具有提高的辛烷值的烃。确定的是，烃的辛烷值与提高的其被支化、成环和甚至是芳族的程度成比例提高。因此将促进该烃的环化和芳香化反应。

[0005] 通常这种烃环化和芳香化反应在氯化的双金属非均相催化剂的存在下进行。那些经氯化的催化剂是基于氧化铝的，且最通常包括铂和另一种金属，例如锡、铈或铟。在这种催化剂中氯的存在是重要的，因为添加到氧化铝中，其确保了该体系的整体酸度并参与在时间过程中铂的再分散，因此可以稳定该催化剂的催化活性。

[0006] 然而氯的添加也不是没有其缺点的解决方案。甚至，随着时间过去，发现有氯的洗提，特别是以氯化氢的形式。这种洗提首先表现为用氯补充该催化剂的恒定需要。其还导致在该催化重整操作产生的气体和液体流出物中存在氯化氢和其他含氯化合物，其能够导致装置的腐蚀问题、关于形成基于氯的沉积物或盐的问题或关于下游设置的催化剂（例如苯加氢催化剂）的加速污染的问题。

[0007] 催化重整还生成氢气。在石油精制中，氢气是特别珍贵的产物，特别是由于其在为了改进环境保护而不断开发的加氢处理中的用途。

[0008] 在约2MPa甚至更高的压力操作的传统催化重整的排出物中，该气体流出物大部分是由氢气、轻质烃（例如甲烷、乙烷、……）构成的且通常具有痕量的氯化氢和水。因此能够从这些流出物中例如在氧化铝基固体中除去所有痕量的氯化氢，并然后仍在精炼中循环并因此使用该纯化的氢气是重要的。

[0009] 而且，最近已经设计了重生或再生工艺，且在该方面不断发展。这些工艺是在约0.3~1.5MPa甚至更低的压力操作的。

[0010] 在再生催化重整操作的排出物中，除了氢气之外，还已经检测到轻质烃、痕量的氯化氢和水、痕量的不饱和烃（例如乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯……）。那些不饱和的烃在氯存在下与吸附剂接触至少部分转变为有机氯化物，其是高分子量的低聚物的前体。那些“绿油（huiles vertes）”能够造成该装置中的堵塞。因此注意到吸附剂使用寿命的显著降低：在一些情况中，已经观察到降低4~5倍。

[0011] 在用于对来自催化重整的液体流出物除去氯的氧化铝基固体上也观察到这种现象，其不完全消除存在的有机氯化物并另外在单烯烃/二烯烃和氯化氢的存在下能够导致有机氯化物的生成。

[0012] 本发明的目的是提出用于有效除去含氯化合物和氯化氢，更特别地包含在气体或液体中的含氯化合物和氯化氢的改进方法。本发明的另一目的是提出使用将基本上减少或甚至抑制在该再生或再生重整工艺下游的低聚物（特别是称作“绿油”的氯化低聚物）生成

的组合物的方法。

[0013] 本发明的好处是含氯化化合物的抑制特别可以避免 NH_4Cl 的有害形成和与氯相关的腐蚀问题。

[0014] 本发明的另一好处是含氯化化合物的抑制可以保护下游装置的催化剂,特别是苯加氢单元的催化剂。

现有技术

[0015] 专利申请EP 1053053描述了用于除去、减少和/或抑制在气体或液体中包含的含卤素化合物的方法,其中使该气体或液体与通过将包括至少一种选自碱金属的元素的至少一种化合物沉积在氧化铝上、然后在该沉积操作后在至少 600°C 的温度煅烧该氧化铝而得到的组合物相接触。

[0016] 专利申请EP 0948995描述了用于除去包含在气体或液体中的含卤素化合物的方法,其中将该气体或液体与包括氧化铝和/或水合氧化铝和至少一种选自VIII、IB和/或IIB族金属形成的组的金属元素的组合物相接触。

[0017] 发明概述

本发明涉及通过除去呈氯化氢和有机氯化化合物的形式的氯的纯化方法,通过在氢气存在下使来自重整、芳香化合物制备、脱氢、异构化或加氢区域的流出物的至少一部分在包括串联排列的两种物质(enchaînement de deux masses)的除去区域上接触,其中所述流出物部分包括烯烃、氯化氢和有机氯化化合物,该第一种物质是包括沉积在无机载体上的至少一种VIII族金属的物质,该第二种物质是氯化氢的吸附剂。

[0018] 发明详述

在本文中,VIII族相当于依照分类CAS的VIII族,相当于依照新IUPAC分类第8~10栏金属(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 出版者CRC Press,编辑D. R. Lide,第81版,2000-2001)。

[0019] 在本专利申请的范围内,术语“烯烃”对应于单烯烃和/或二烯烃。

[0020] 本发明涉及通过除去呈氯化氢和有机氯化化合物的形式的氯的纯化方法,通过在氢气存在下使来自重整、芳香化合物制备、脱氢、异构化或加氢区域的流出物的至少一部分在包括串联排列的两种物质的除去区域上接触,所述流出物部分包括烯烃、氯化氢和有机氯化化合物,第一种物质是包括沉积在无机载体上的至少一种VIII族金属的物质,第二种物质是氯化氢的吸附剂。

[0021] 依照优选变型,来自该重整区域的流出物的至少一部分循环通过气液分离器,所述分离器产生富含氢气的气体流(A)和液体流出物(B),所述液体流出物被输送至稳定区域,所述稳定区域产生至少两种馏分:第一轻馏分(C)、第一重馏分(D),所述第一重馏分被输送至分馏塔,产生至少两种馏分:在塔顶取出的第二轻馏分(E1)、任选地在塔顶和塔进料口之间取出的馏分(E2),和第二重馏分(F),各馏分(E1)和(E2)都能输送至苯加氢区域。该纯化区域位于来自该气液分离器、稳定塔和分馏塔的任何流上。

[0022] 依照本发明的优选变型,该纯化区域位于富含氢气的气体流(A)、液体流出物(B)或馏分(E1)或(E2)中至少一种上。

[0023] 依照变型,在使来自重整、芳烃制备、脱氢、异构化或加氢区域的流出物的至少一

部分与除去区域的接触操作中,添加氢气。

[0024] 该俘获区域的两种物质通常填充在同一反应器中或两个不同的反应器中。在该两种物质填充在同一反应器的情况中,该第一种物质通常是催化物质,该第二种物质通常是氯化氢的吸附剂。

[0025] 依照变型,将该两种物质设置在同一反应器中,该第一种物质通常设置在该俘获区域的顶部。其这时占据的体积通常相当于所述区域总体积的10~60%。

[0026] 依照变型,当该第二种物质被饱和时,将其单独卸除同时将待处理的进料转向到包括氯化氢吸附剂的第三反应器中,其可以确保操作的连续性。

[0027] 选择的VIII族金属将优选是钯和/或铂。使用本领域技术人员已知的方法(即通过用可溶钯和铂盐的水溶液浸渍)将那些金属沉积在该载体上。例如,如果该VIII族金属是钯,能够通过包括用钯前体的水溶液或有机溶液的浸渍技术将其引入。这种前体可以是例如无机化合物,例如氯化钯、硝酸钯、二氢氧化四胺钯、氯化四胺钯,或有机金属化合物,例如二 α -烯丙基钯或二乙酰丙酮酸钯。该钯优选沉积在皮层(croûte)构造中,即在该催化剂颗粒(例如球或圆柱挤出物)的表面上,到包括在外围层中的颗粒中的渗透不超过例如该球或圆柱体半径的80%。该皮层厚度通常为100~700微米。

[0028] 在引入不同元素之后,通常将该催化剂在约120℃干燥,然后在通常为150~700℃的温度煅烧。

[0029] 该钯或铂含量通常为0.1~1重量%,优选为0.2~0.6重量%。

[0030] 所用的无机载体能够选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅氧化镁、氧化钛、沸石型铝硅酸盐,所有这些固体单独或在与彼此的混合物中使用。优选将使用氧化铝。

[0031] 第二种物质可以选自己知用于有效吸附氯化氢的所有那些。其能够通过沉积在比表面积通常为50~400m²/g的氧化铝上的一种或多种碱金属或碱土金属化合物而形成。

[0032] 其也可以包括混合氧化物,特别是基于铜和/或锌的。

[0033] 碱金属或碱土金属的含量相比于该组合物的总重量通常为0.5~70重量%,优选为2~35重量%。

[0034] 该碱金属和碱土金属的沉积能够通过本领域技术人员已知的任意方法实现,例如通过用可溶的碱金属或碱土金属盐的水溶液浸渍该氧化铝。在浸渍之后,将该物质以适当方式干燥并煅烧,煅烧温度通常为300~900℃。

[0035] 该第二种物质能够是可以获得最高的可获取水平并由此可以获得用于吸附氯化氢的最大可能吸附容量的任意形式。例如将使用小球或能够是任意形状的挤出物,例如三叶形式。该小球和挤出物的平均直径将尽可能最小,例如1~5mm,同时注意在该反应器中不会造成过高的压降。

[0036] 经处理的来自该重整区域的该流出物部分通常包含以氯计0.1~50ppm重量的含氯化合物。通常,该除去区域是在氢气存在下操作的,优选的氢与氯的摩尔比大于5,非常优选氢与氯的摩尔比为5~10⁶,温度为25~350℃,优选35~200℃,优选130~180℃,压力为0.2~5MPa,优选0.5~4MPa,优选1~3MPa。

[0037] 待纯化气体的空速(表示为气体的每小时体积流速TPN除以质量体积,GHSV)通常为50~2000h⁻¹,优选为100~1000h⁻¹。

[0038] 待纯化液体的空速(表示为液体的每小时体积流速除以质量体积,LHSV)通常为1~50h⁻¹,优选为2~40h⁻¹。

[0039] 该氢气可以最初存在于待处理的烃进料中。特别地在液体原料中呈100ppm摩尔的溶解形式。该氢气也能够使来自重整、芳族化合物制备、脱氢、异构化或加氢区域的流出物的至少一部分在该除去区域上的接触操作中进行添加。

[0040] 图1显示了对来自该重整区域的流出物的处理。

[0041] 将来自该重整区域的流出物的至少一部分通过管线(1)循环通过气液分离器(10),该分离器产生通过管线(2)流动的富含氢气的气体流(A)和通过管线(3)流动的液体流出物(B),该液体流出物通过管线(3)通向稳定区(11),该稳定区产生至少两种馏分:通过管线(4)流动的第一轻馏分(C)和通过管线(5)流动的第一重馏分(D),该第一重馏分通过管线(5)通向分馏塔(12),产生至少两种馏分:在塔顶取出并通过管线(6)流动的第二轻馏分(E1)、任选地在该塔顶和该塔进料口之间取出并通过管线(7)流动的馏分(E2),和通过管线(8)流动的第二重馏分(F),各馏分(E1)和(E2)能够通向苯加氢区域。该纯化区域位于来自该气液分离器(10)、稳定塔(11)或分馏塔(12)的任何流上。

[0042] 实施例1:对比

使用依照专利申请EP 1053053中描述的制备方法制备的氧化铝。其是为2~5mm且具有349m²/g的比表面积的小球形式。通过NaNO₃溶液的所谓干浸渍首先引入钠,以在100℃干燥并在820℃煅烧之后获得6.7重量%的钠。

[0043] 将100cm³的该物质A放在圆柱形反应器中,对该反应器供给来自重整单元的气液分离器的液体流出物(高规格重整油)。该流出物在本说明书中称作(B)。

[0044] 该高规格重整油的特征如下:

ASTM 蒸馏	起始温度: 20℃
	最终温度: 200℃
单烯烃含量:	1.9 重量%
二烯烃含量:	100ppm 重量
H ₂ 含量:	0.15 摩尔%
氯含量(来自 HCl):	6ppm 重量 (1)
氯含量(来自有机氯):	2ppm 重量 (2)
(1)分析方法: UOP 588	
(2)分析方法: ASTM D 4929	

[0045] 将该重整油以2升/小时的流速循环,其相当于20h⁻¹的液体空速。该反应器在140℃的温度和1MPa的压力操作。

[0046] 该反应器操作1000小时。

[0047] 测定在200小时和1000小时结束时的烯烃和氯含量。

[0048] 所得到的结果总结在下表中:

浓度	在200小时后	在1000小时后
来自HCl的氯(ppm重量)	0	1
来自有机氯的氯(ppm重量)	2	7

[0049] 观察到在200小时结束时该物质仅吸收HCl。与此相比,在1000小时结束时,观察到出现了大浓度的有机氯,HCl本身不再被全部吸附。这是由以下事实所解释的:该物质被HCl

饱和,而后者不被吸附,而是与存在的烯烃反应以生成有机氯化物。

[0050] **实施例2:依照本发明**

制备包括沉积在氧化铝上的0.3重量%钯的物质B。该钯是通过所谓的干浸渍由Pd(NO₃)₂沉积的。该氧化铝呈3mm平均直径的小球形式,其具有120m²/g的比表面积。在浸渍之后,将该物质在120℃干燥,然后在450℃煅烧。由此得到保留在该球上的皮层中的钯的沉积物。该皮层的厚度为300微米。

[0051] 使用专利申请EP 1053053中描述的制备方法制备第二种物质C,其在使用NaNO₃浸渍并在820℃煅烧对应于实施例1中所述的氧化铝之后包括6.7%的钠。

[0052] 将100cm³每种这些物质中放在圆柱形反应器中,第一种在顶部,第二种在底部,两者之间由金属格栅隔开。

[0053] 用与实施例1中相同的液体进料和在相同的条件下实施操作。该反应器操作1000小时,在200小时、800小时和1000小时结束时测定烯烃和氯的含量。

[0054] 所得到的结果总结在下表中:

浓度	200小时后	800小时后	1000小时后
来自HCl的氯(ppm重量)	0	1	8
来自有机氯的氯(ppm重量)	0	0	0

[0055] 观察到所有的有机氯都被转化。然而在800小时结束时首次出现了痕量的HCl,这宣告了HCl俘获物质接近饱和。

[0056] **实施例3:依照本发明**

在该实施例中,在被送至苯加氢区域之前,对由分馏塔产生的该轻馏分(称作轻重整油并包含主要部分的苯)进行处理。该馏分在本说明书中称作E1。

[0057] 该馏分的特征如下:

ASTM 蒸馏	起始温度: 35℃
	最终温度: 75℃
单烯烃含量:	1.0 重量%
二烯烃含量:	1000ppm 重量
氯含量(来自 HCl):	2ppm 重量 (1)
氯含量(来自有机氯):	1.5ppm 重量 (2)

[0058] 将100cm³如实施例2中所述的钯催化物质B设置在第一反应器中。

[0059] 将100cm³如实施例2中所述的HCl俘获物质C装填到第二反应器中。

[0060] 将1升/小时的流速的待处理进料在以下条件下通过串联设置的该两个反应器:

温度:140℃

压力:2.5MPa

H₂流速:240升TPN/小时(即约1摩尔H₂/摩尔进料)。

[0061] 该两个反应器操作1000小时,测定在500和1000小时结束时烯烃和氯的含量。

[0062] 所得到的结果总结在下表中:

浓度	在500小时后	在1000小时后
烯烃(重量%)	0.1	0.1
来自HCl的氯(ppm重量)	0	0

来自有机氯的氯(ppm重量)	0	0
----------------	---	---

[0063] 观察到所有含氯化合物都完全除去了。

[0064] 实施例4:依照本发明

这次处理来自重整单元的分离器的富含氢气的气体流出物(在本说明书中称作A),其组成如下:

组成	摩尔%
H ₂	92
C ₁	1
C ₂	1.2
C ₃₊	1.3
C ₄₊	4.5
烯烃	0.1

[0065] 含氯化合物的分析:

HCl	3ppm体积
有机氯	0

[0066] 在实施例4中,将物质A的性能与物质B和C的组合的性能相比较。

[0067] 一种情况使用如实施例1中装填的反应器,而另一种情况使用实施例2的设置。

[0068] 在以下条件下实施操作:

压力:1.5MPa

T°C:40°C

气体流速:80升/h(GHSV=800h⁻¹)。

[0069] 在200小时和1000小时之后得到的结果总结于下表中:

浓度	200 小时之后		1000 小时之后	
	布置		布置	
物质	A	B+C	A	B+C
烯烃(ppm 体积)	500	<10	500	<10
来自 HCl 的氯(ppm 体积)	0	0	0.5	0.3
来自有机氯的氯(ppm 体积)	0	0	2.5	0

[0070] 观察到实施例1的物质A在1000小时结束时不是通过吸附而是通过加成到存在的烯烃上而造成HCl的消失。与此相比,具有物质B和C的实施例2的布置继续几乎完全除去HCl,由于存在的烯烃的几乎完全加氢而避免生成有机氯。

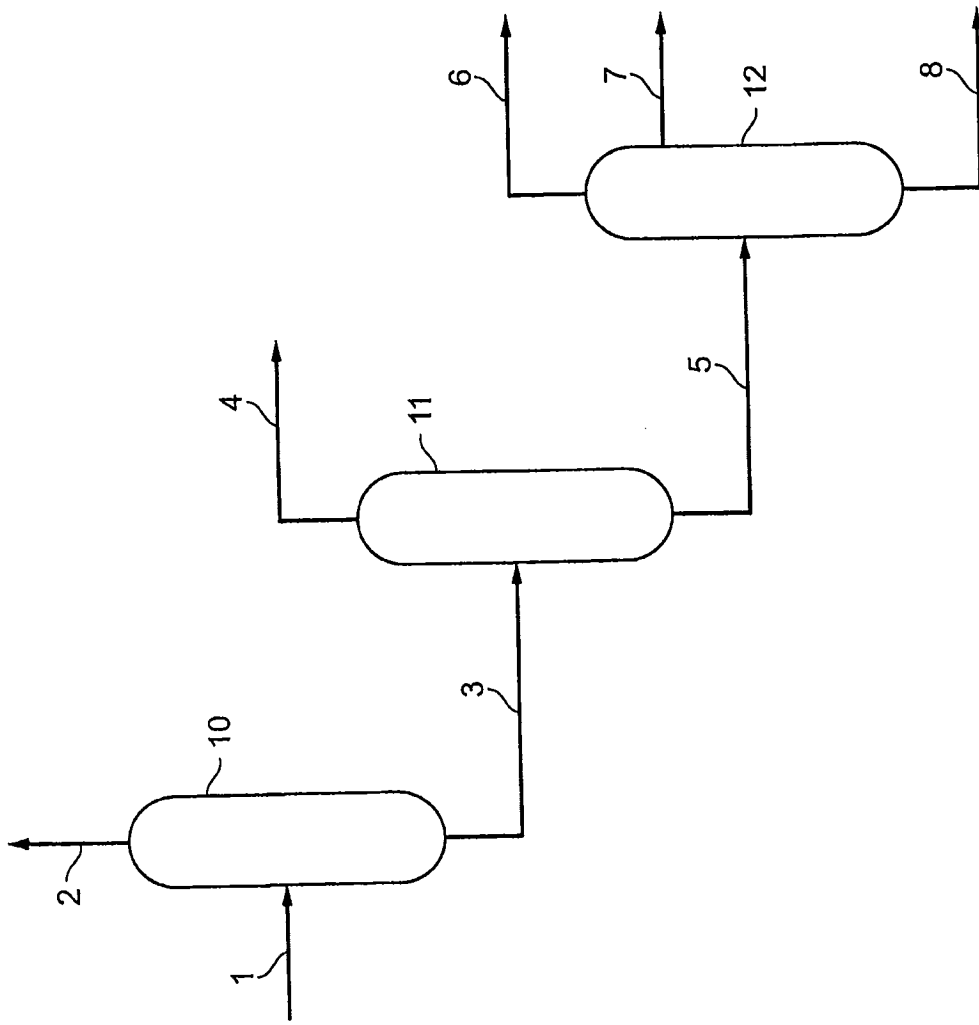


图 1