

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 3/50 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810201686.5

[43] 公开日 2009 年 5 月 20 日

[11] 公开号 CN 101434381A

[22] 申请日 2008.10.24

[21] 申请号 200810201686.5

[71] 申请人 上海华畅环保设备发展有限公司

地址 201101 上海市漕宝路 1555 弄 13 区 34 号

共同申请人 中国石化集团洛阳石油化工工程公司

[72] 发明人 汪华林 马 吉 钱卓群 张艳红

李立权 曾 茜 陈崇刚 杨 强

徐效梅 崔 馨

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 项 丹

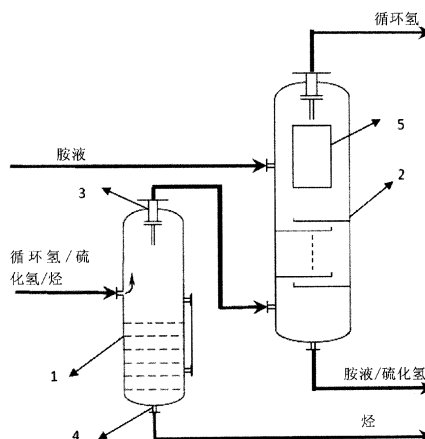
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

短流程循环氢脱硫方法与装置

[57] 摘要

本发明涉及短流程循环氢脱硫方法与装置，提供了一种短流程循环氢脱硫方法，该方法包括以下步骤：(a) 对循环氢混合气进行脱烃，以将分散相重烃液滴从连续相循环氢中分离出来，得到重烃相和含硫循环氢的混合相；(b) 进一步分离所得的混合相，以脱除其中的硫化物，得到不含硫的循环氢；以及(c) 进一步分离所得的不含硫的循环氢，以脱除其中的胺液，得到净化的循环氢。本发明还提供了一种短流程循环氢脱硫装置。



1. 一种短流程循环氢脱硫方法，该方法包括以下步骤：

(a) 对循环氢混合气进行脱烃，以将分散相重烃液滴从连续相循环氢中分离出来，得到重烃相和含硫循环氢的混合相；

(b) 进一步分离所得的混合相，以脱除其中的硫化物，得到不含硫的循环氢；以及

(c) 进一步分离所得的不含硫的循环氢，以脱除其中的胺液，得到净化的循环氢。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 (a) 中得到的混合相经步骤 (b) 脱硫后，其硫化物的浓度降至 10ppm 或更低。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，当所述步骤 (a) 中的混合相的胺液含量不大于 $4000\text{mg}/\text{Nm}^3$ 时，经所述步骤 (c) 脱胺后所得的净化的循环氢中的游离胺含量不大于 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

4. 一种短流程循环氢脱硫装置，该装置包括：

用于对循环氢混合气进行脱烃，以将分散相重烃液滴从连续相循环氢中分离出来，得到重烃相和含硫循环氢的混合相的脱烃器 (1)；与所述脱烃器 (1) 的气相出口 (3) 连接的，用于进一步分离所得的混合相，以脱除其中的硫化物，得到不含硫的循环氢的脱硫塔 (2)；以及位于所述脱硫塔 (2) 中的，用于进一步分离所得的不含硫的循环氢，以脱除其中的胺液，得到净化的循环氢的脱胺器 (5)。

5. 如权利要求 4 所述的装置，其特征在于，所述脱胺器 (5) 选自重力沉降罐、聚结器、以及水力旋流器。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的装置，其特征在于，所述脱胺器 (5) 对胺液的回收分割粒径高达 5 微米，对大于 10 微米的液滴的回收率大于 90%，其分离时间为 1-3 秒。

7. 如权利要求 4 所述的装置，其特征在于，当所述脱烃器 (1) 中的烃组分为 C5 及以上烃时，液滴的计算分离精度为 3 微米，对 5 微米以上的液滴的脱除率超过 95 %；对液态烃、柴油、含硫污水的液滴分离精度为 15 微米，25 微米以上的

液滴的脱除率超过 95%；所述脱烃器（1）的压降小于 0.15MPa。

8. 如权利要求 4 所述的装置，其特征在于，当所述脱烃器（1）的进口重烃含量不大于 $1350\text{mg}/\text{m}^3$ 时，其底流口（4）的出口重烃含量为痕量。

9. 如权利要求 4 所述的装置，其特征在于，该装置还包括在所述脱胺器（5）前增设的丝网除沫器，用以初步去除进入所述脱硫塔（2）塔顶内置的旋流分离器中的混合气中的部分液滴和固体颗粒。

10. 如权利要求 4 所述的装置，其特征在于，所述脱硫塔（2）的富胺液由塔底积液腔排出进入胺液再生塔再生，再生塔出来的贫胺混入到补充胺液中打入脱硫塔（2）中循环利用，胺耗降低 60%。

短流程循环氢脱硫方法与装置

技术领域

本发明属于废气处理领域，涉及一种循环氢混合气中脱除硫化物的方法，具体地说，本发明涉及一种加氢装置过程中含硫循环氢的短流程净化处理方法，以及实施该方法所用的装置。

背景技术

近些年来，我国进口含硫原油的数量逐年增长，2002 年原油进口量达到 6.9×10^7 吨。由于中东地区-阿拉伯国家的原油为高含硫原油，因此加工原油中进口含硫原油所占的比例逐年上升。加氢过程中循环氢中的硫含量随原油硫含量的增加而不断增高，提高了循环氢的分子量，增加了循环氢压缩机的能耗，降低了氢气的纯度，缩短了催化剂的使用寿命和反应效率。

目前的加氢装置普遍存在的问题有：循环氢、液态烃、柴油、含硫污水和低分气分别夹带重烃、胺、水、催化剂等分散相颗粒，这不仅增加了助剂消耗和原料流失，而且给下游关键设备的长周期运转带来了很大的危害。循环氢、液态烃和低分气夹带重烃，将使循环氢、液态烃和低分气脱硫塔溶剂发泡，引起胺液跑损。对于胺液跑损的数量，各个生产装置相差悬殊，最低为 0.05 千克/吨干气、0.1 千克/吨液化石油气，最高为 1.0 千克/吨干气、10 千克/吨液化石油气。胺液跑损会对污油系统形成二次污染，直接加重了污水处理场的负担；此外，循环氢带液、带尘对压缩机长周期运转构成严重威胁。目前，各炼油厂都不同程度地存在循环氢、液态烃、柴油、含硫污水和低分气带液、带尘问题，这些问题均可以归结为非均相分离的范畴，是设计、生产操作中急需解决的问题。

解决循环氢、液态烃、柴油、含硫污水和低分气带液、带尘问题，以往的工艺是选用聚结器脱除。但是，目前聚结器的国内外供应商技术协议保证的长周期运转时间仅为一年，不能满足中国石化总公司引导的三年一修的要求。如果运转周期承诺保证为三年，则必须将聚结器直径增加到反应器的直径，造价高，占地面积大；

且聚结器必须配置旁路系统，这也不符合高压系统的通用设计规范。根据调查，中国石化茂名分公司循环氢的重烃聚结器，只能运行一年，不能满足三年一修的长周期运转要求。

关于脱硫塔出口的循环氢、液态烃和低分气夹带胺液问题，设计上通常选用沉降罐脱液、脱尘。但是，胺法脱硫有一个至今未能彻底解决的“溶剂发泡”难题，即快速损失胺液。胺液本身有发泡倾向，当系统中 C5 等重烃的含量大、系统杂质如 HSS 含量高甚至铁锈较多时（比如新建装置开工前，系统碱洗预处理不完善）都会引起发泡。在发泡剂诱导下，胺液一旦发泡，便会向增长方向发展，使用消泡剂可暂时控制发泡倾向，但一旦超过某个限度，便会发展成为无法克服的泡沫充塞，往往导致压缩机非正常运转。

因此，加氢裂化装置循环氢、液态烃、柴油、含硫污水和低分气非均相颗粒分离系统的高效、安全、环境协调和长周期运转无疑是今后的发展方向。

美国华盛顿州立大学机械和材料工程学院（School of Mechanical and Materials Engineering of Washington State University）等单位设计了 5mm、10mm、15mm、25mm 的微型旋风分离器。采用 19mm 旋风分离器，对 3 μm 生物质的汽溶胶颗粒分离效率可以达到 95%，对 2 μm 生物质的汽溶胶颗粒分离效率也达到了 80%以上。但是研究仍处于实验室阶段，工业应用还需解决诸多难题。

我国在旋流分离工业应用方面也做了很多工作，中国专利 CN 200995173Y 发明了一种气液旋流分离器，CN 2912804Y 公开了一种多柱锥组合式液-液分离用旋流器，该旋流器本体由多个柱段、锥段交替连接和尾管组合而成。在旋流分离设备结构上的创新正在不断地拓展旋流分离的应用领域，但是对于密度差小、分离精度要求高的情况的旋流分离方法的使用仍受到技术上的限制。

总之，由于现有技术存在的上述问题，故至今为止尚未解决含硫循环氢混合气的科学净化处理问题，远不能满足石油化工洁净生产工业化的期望。因此，本领域迫切需要开发出成本低且效果好的含硫循环氢混合气的处理方法和装置。

发明内容

本发明提供了一种新的短流程循环氢脱硫方法与装置，克服了现有技术存在的缺陷。

一方面，本发明提供了一种短流程循环氢脱硫方法，该方法包括以下步骤：

(a) 对循环氢混合气进行脱烃，以将分散相重烃液滴从连续相循环氢中分离出来，得到重烃相和含硫循环氢的混合相；

(b) 进一步分离所得的混合相，以脱除其中的硫化物，得到不含硫的循环氢；以及

(c) 进一步分离所得的不含硫的循环氢，以脱除其中的胺液，得到净化的循环氢。

在一个优选的实施方式中，所述步骤(a)中得到的混合相经步骤(b)脱硫后，其硫化物的浓度降至 10ppm 或更低。

在另一个优选的实施方式中，当所述步骤(a)中的混合相的胺液含量不大于 $4000\text{mg}/\text{Nm}^3$ 时，经所述步骤(c)脱胺后所得的净化的循环氢中的游离胺含量不大于 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

另一方面，本发明提供了一种短流程循环氢脱硫装置，该装置包括：

用于对循环氢混合气进行脱烃，以将分散相重烃液滴从连续相循环氢中分离出来，得到重烃相和含硫循环氢的混合相的脱烃器；与所述脱烃器的气相出口连接的，用于进一步分离所得的混合相，以脱除其中的硫化物，得到不含硫的循环氢的脱硫塔；以及位于所述脱硫塔中的，用于进一步分离所得的不含硫的循环氢，以脱除其中的胺液，得到净化的循环氢的脱胺器。

在一个优选的实施方式中，所述脱胺器选自重力沉降罐、聚结器、以及水力旋流器。

在另一个优选的实施方式中，所述脱胺器对胺液的回收分割粒径高达 5 微米，对大于 10 微米的液滴的回收率大于 90%，其分离时间为 1-3 秒。

在另一个优选的实施方式中，当所述脱烃器中的烃组分为 C5 及以上烃时，液滴的计算分离精度为 3 微米，对 5 微米以上的液滴的脱除率超过 95 %；对液态烃、柴油、含硫污水的液滴分离精度为 15 微米，25 微米以上的液滴的脱除率超过 95 %；所述脱烃器的压降小于 0.15MPa。

在另一个优选的实施方式中，当所述脱烃器的进口重烃含量不大于 $1350\text{mg}/\text{m}^3$ 时，其底流口的出口重烃含量为痕量。

在另一个优选的实施方式中，该装置还包括在所述脱胺器前增设的丝网除

沫器，用以初步去除进入所述脱硫塔塔顶内置的旋流分离器中的混合气中的部分液滴和固体颗粒。

在另一个优选的实施方式中，所述脱硫塔的富胺液由塔底积液腔排出进入胺液再生塔再生，再生塔出来的贫胺混入到补充胺液中打入脱硫塔中循环利用，胺耗降低 60%。

附图说明

图 1 是根据本发明的一个实施方式的短流程循环氢脱硫工艺的示意图。

图 2 是包含本发明的短流程循环氢脱硫工艺的加氢裂化循环氢脱硫工艺的示意图。

具体实施方式

本发明的发明人经过广泛而深入的研究后发现，对于循环氢脱硫处理，采用脱烃器、脱硫塔和置于脱硫塔中的脱胺器的有效组合，能够得到设备投资成本低，占地面积小，故障率低，循环氢混合气处理效果好，能有效解决胺液跑损、溶剂发泡等问题，提高催化剂的使用寿命和反应效率，同时降低能耗的短流程循环氢脱硫装置。基于上述发现，本发明得以完成。

在本发明中，将脱硫塔循环氢进口沉降罐小型化，取消了脱硫塔循环氢出口的重力沉降罐，并将低压分离罐内置分离器，取代循环氢脱硫塔进口循环氢的旋流器，形成了脱硫塔进出口前后均无分离设备的超短流程型循环氢脱硫新工艺。

在本发明的第一方面，提供了一种循环氢脱硫处理方法，它包括以下步骤：

(a) 循环氢混合气通过脱烃器，将分散相重烃液滴从连续相循环氢中分离出来，得到重烃相和含硫循环氢的混合相；

(b) 进一步分离所得循环氢混合气，脱除其中的硫化物，得到不含硫的循环氢；以及

(c) 进一步分离所得的气相，脱除其中的胺液，得到净化的循环氢。

较佳地，当所述循环氢脱烃器的进口重烃含量不大于 1350 mg/m^3 时，底流出口的重烃含量为痕量。

较佳地,在步骤(a)中,循环氢脱烃器中的烃组分为 C5 及以上烃,液滴计算分离精度为 3 微米,对 5 微米以上液滴的脱除率超过 95 %;对液态烃、柴油、含硫污水的液滴分离精度为 15 微米,25 微米以上液滴的脱除率超过 95%;压降小于 0.015MPa。

较佳地,步骤(a)所得的循环氢混合气经步骤(b)的脱硫吸收剂脱硫后,所述混合气中的硫化物浓度可降至 10ppm 或更低。

较佳地,当进口混合气的胺液含量不大于 4000mg/Nm³ 时,经步骤(c)后,净化气中的游离胺含量不大于 20mg/Nm³。

较佳地,在步骤(c)中,脱胺器对胺液的回收分割粒径可高达 5 微米,对大于 10 微米的液滴的回收率大于 90%,分离时间为 1-3 秒。旋流分离器溢流口处液滴的含量不大于 20mg/m³。

在本发明的第二方面,提供了一种用于上述方法的装置,它包括:

用于分离重烃液滴的脱烃器,与所述脱烃器的气相出口连接的用于吸收硫化物的脱硫塔,以及用于分离除硫过程循环氢中所含的胺液吸收剂的脱胺器。

较佳地,所述脱烃器可按处理精度要求选用重力沉降罐、聚结器或水力旋流器中一种或几种。

较佳地,所述脱烃器通过其气相出口与脱硫塔连接,重烃与污水由脱烃器的底流口排出。

较佳地,在脱硫塔内增设胺液分离装置,该装置可为重力沉降罐、聚结器或水力旋流器中的任一种。该装置初步去除进入塔顶内置脱胺器的混合气中的部分液滴、固体颗粒,以提高气液两相的分离效率,延长气-液旋流分离器使用周期。

较佳地,本发明的循环氢脱硫系统很好地控制了胺液发泡,避免了大量胺液跑损,胺耗降低 60 %。

较佳地,本发明的循环氢脱硫系统通过脱除循环氢中的重烃和水,减小了循环氢的分子量,降低了压缩机的能耗约 12 %。

较佳地,本发明的循环氢脱硫系统使得循环氢纯度提高了 2.2%,相当于氢分压提高了 2.2 %,按中东馏分油 SSOT 的研究结果,催化剂寿命可提高 8.6 %。

较佳地,在脱硫塔中的脱胺器前增设丝网除沫器,以初步去除进入塔顶内置旋流分离器的混合气中的部分液滴、固体颗粒,以提高气液两相分离效率,延长气

-液旋流分离器的使用周期。

较佳地，脱硫塔的富胺液由塔底积液腔排出进入胺液再生塔再生；从再生塔出来的贫胺混入到补充胺液中打入脱硫塔中循环利用，硫化物进入后续处理装置。

以下参看附图。

图1是根据本发明的一个实施方式的短流程循环氢脱硫工艺的示意图。如图1所示，包含循环氢、硫化氢和烃的循环氢混合气送入脱烃器1进行脱烃，以将分散相重烃液滴从连续相循环氢中分离出来，得到重烃相和含硫循环氢的混合相；所得的混合相从所述脱烃器1的气相出口3出来后进入内置脱胺器5的脱硫塔2进行进一步分离，以脱除其中的硫化物，得到不含硫的循环氢；所得的重烃和污水从脱硫塔2的底流口4排出；所得的不含硫的循环氢经脱胺器5进行进一步分离，以脱除其中的胺液，得到净化的循环氢，从脱硫塔2的塔顶排出；脱除的胺液和硫化氢从脱硫塔2的塔底排出进入胺液再生塔（未示出）再生，再生塔出来的贫胺混入到补充胺液中打入脱硫塔2中循环利用。

图2是包含本发明的短流程循环氢脱硫工艺的加氢裂化循环氢脱硫工艺的示意图。如图2所示，原料油经加热炉11加热后，由加氢反应器12上端口进入反应器进行精制反应，含硫高温物由换热器13上端口进入，初步降温后进入空冷器14进一步降温，经高压分离器15分离出含硫化氢、重烃组分的循环氢混合气、生成油，其中，生成油由高压分离器15底部作为液相排出，而循环氢混合气则由高压分离器15上端出口进入脱烃器1，利用脱烃器1脱循环氢中所夹带的重烃组分，分离出的重烃组分从脱烃器1下端出口作为液相排出，含硫循环氢则由脱烃器1上端出口进入脱硫塔2中利用胺液吸收机脱除循环氢中的硫化物，贫液从脱硫塔2的底部排出，富胺液则进入脱胺器脱胺；净化循环氢由循环氢压缩机16打入换热器13，对进入其中的气体进行降温处理，其中，原料油和新氢可直接进入换热器13利用加氢反应器12带出的大量热进行预加热，然后再进入加热炉11。

本发明的方法和装置的主要优点在于：

本发明的设备投资成本低，占地面积小，故障率低，循环氢混合气处理效果好，能有效解决胺液跑损、溶剂发泡等问题，提高催化剂的使用寿命和反应

效率，同时降低能耗。

实施例

下面结合具体的实施例进一步阐述本发明。但是，应该明白，这些实施例仅用于说明本发明而不构成对本发明范围的限制。下列实施例中未注明具体条件的试验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另有说明，所有的百分比和份数按重量计。

中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司炼油五部 150 万吨/年加氢裂化装置循环氢脱硫系统：

1. 工艺流程：

具体工艺流程如图 2 所示。

(1) 关键设备：

该工艺流程中的关键设备为脱烃器 1 和脱硫塔 2，其中，所述脱烃器的直径为 2400mm，高度为 9995mm，处理量为 280000Nm³/h。

(2) 控制：

循环氢进脱烃器的流量为 282000Nm³/h，操作压力为 13.5MPa（表压），操作温度为 50℃。

(3) 运行效果：

循环氢脱烃器脱液高效稳定，在工作状态下平均脱液 1350mg/m³，从进出口气相色谱分析，其中 C5 以上的含量从平均 38.42g/Nm³降到 11.02 g/Nm³，水含量从平均 6.5g/Nm³降到 1.6g/Nm³。更显著的是，循环氢脱硫塔后的缓冲罐自投用以来一直没有液相沉积，表明循环氢经脱硫塔后基本未携带液滴，脱硫效果好，胺液未出现发泡，压缩机也未出现异常情况。根据实际参数分析，脱硫塔实际贫液量约为 35 吨/小时，而设计值为 55 吨/小时；脱后循环氢中 H₂S 的平均含量为 1700ml/m³（最高 5000ml/m³，最低 200ml/m³），在低贫液流量的状况下 H₂S 也得到了较好的控制。

2. 装置运行标定

参见下表 1-2。

表 1: 标定期间低分气旋流分离器运行情况

时间	处理量 Nm ³ /h	操作压力 MPa	进口含液量 mg/Nm ³	出口含液量 mg/Nm ³	脱除率%
3月25日 10:00	3197	1.55	618	89	85.6
3月26日 10:00	3170	1.55	761	87	88.6
3月27日 10:00	3105	1.55	377	76	79.8
3月31日 10:00	3438	1.55	792	123	84.5
4月01日 10:00	4103	1.55	934	92	90.1

从以上分析数据可知：低分气旋流分离器的平均脱液效率为 85.7%，出口含液量基本在 100mg/Nm³ 以下。

表 2: 标定期间液化气胺液分离器运行情况

时间	处理量 吨/小时	操作压力 MPa	进口含液量 mg/L	出口含液量 mg/L	脱除率%
3月25日 10:00	3.76	1.40	214	38	82.2
3月26日 10:00	4.82	1.41	105	31	70.5
3月27日 10:00	4.26	1.40	159	89	44.0
3月31日 10:00	6.11	1.40	262	44	83.2
4月01日 10:00	5.42	1.40	323	48	85.1

从以上分析数据可知：液化气胺液分离器的平均分离效率为 73.0%，出口含液量在 100ppm 以下。

3. 运行效果

(a) 胺液消耗

通过对新装置脱硫系统一段时间的运行考核，并与老装置对应部分进行比较（老装置为 100 万吨/年加氢裂化装置，其循环氢脱硫塔前采用沉降分液罐，其余部分相同）。新装置一年消耗新鲜胺液 30 吨，老装置消耗 55 吨，折合成 150 万吨/年规模的装置，胺液消耗为 83 吨/年，降低了 64%。

(b) 减排效果

老装置脱硫塔后缓冲罐有较多液相沉积，平均 2-3 天液位从 0 增加到 20%，平均两天需排液一次。所排的胺液以 25%浓度计算，一年约造成 16 吨新鲜胺液的跑损。而新装置无此部分消耗。通过分析，由于新装置的循环氢旋流脱烃器对于循环氢携带的液体具有较好的分离效果，避免了由于循环氢夹带高分油引起的胺液发泡，提高了脱硫的效率，降低了胺液的跑损。

(c) 装置长周期运转

循环氢脱硫系统不仅胺液消耗小，而且自开工以后一直平稳、安全运行，从未发生过波动。循环氢脱硫系统不仅要保证脱除其中的 H_2S ，还要保证循环氢压缩机的安全稳定运行，这也是装置长周期稳定运转的关键。由于气体中夹带液滴会造成压缩机液击现象，引起喘振，进一步损坏压缩机，导致非正常停工。自投用循环氢旋流脱烃器以后，从源头上、根本上解决了循环氢带液的问题，改变了“先污染、后治理”的处理模式，经济性地保证了该装置的长周期安全稳定运行。

(d) 节能效果

通过标定结果，进压缩机的循环氢密度为 181.4g/m^3 ，而经过旋流脱烃器分离后，C5 的含量降低了 27.4g/m^3 ， H_2O 的含量降低了 4.9g/m^3 ，相当于循环氢的分子量降低了 32.3g/m^3 ，共降低了 15.1%。以压缩机空转能耗占总能耗的 1/3 计算，则压缩机的总能耗降低了 10.1%。

(e) 提高氢纯度

由于循环氢旋流脱烃器的分液作用，循环氢中 C5 的体积含量从 1.00%降低到 0.33%，降低了 0.67%， H_2O 的体积含量从 0.815%降低到 0.20%，降低了 0.61%，总共降低了 1.28%。这间接地提高了循环氢的浓度，以目前进压缩机氢气浓度 85.75%计算，还原成分液前循环氢浓度为 84.65%，相当于浓度提高

了 1.1%。这有利于延长加氢反应器中催化剂的寿命，保证长周期操作。

循环氢旋流脱烃器在中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司 150 万吨/年加氢裂化装置脱硫系统中投用以来，运行平稳，操作方便，易于控制，达到并满足了工业生产和环境协调要求。循环氢旋流高效分离技术，不但解决了由于携带高分油引起的胺液发泡问题，减少了胺液的跑损，同时保证了压缩机的安全长周期运行，具有显著的经济效益和资源效益。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

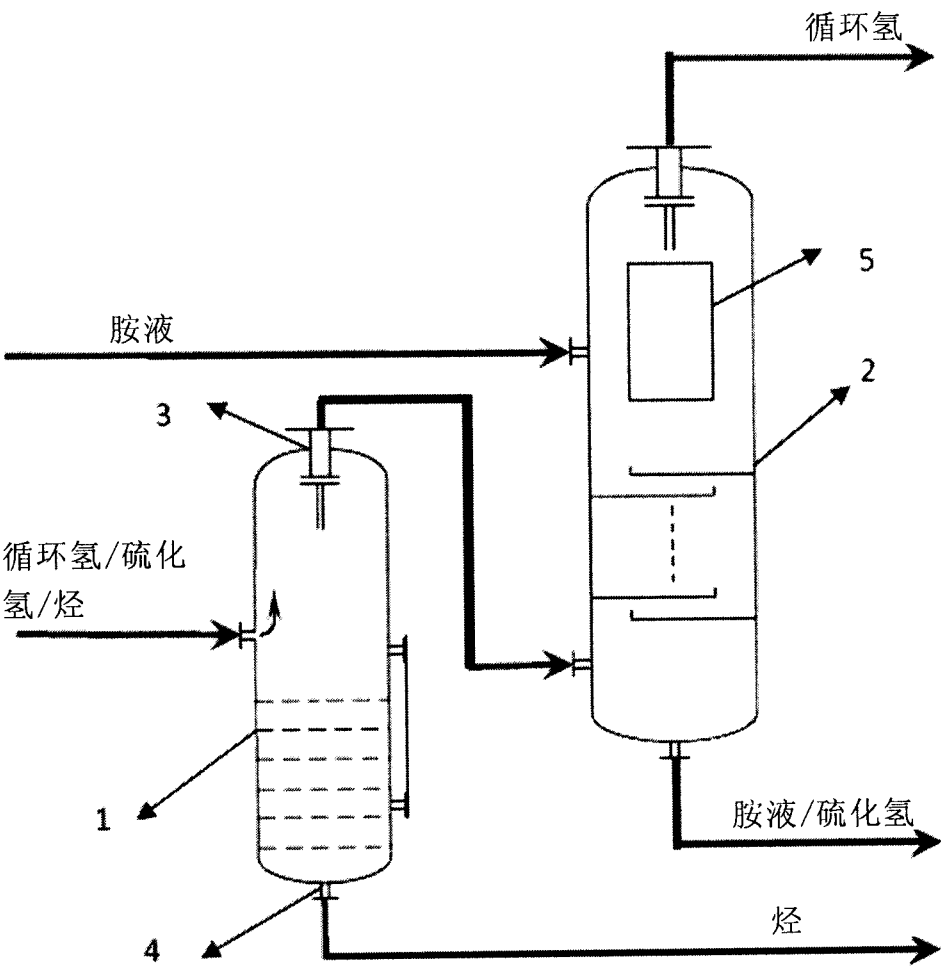


图 1

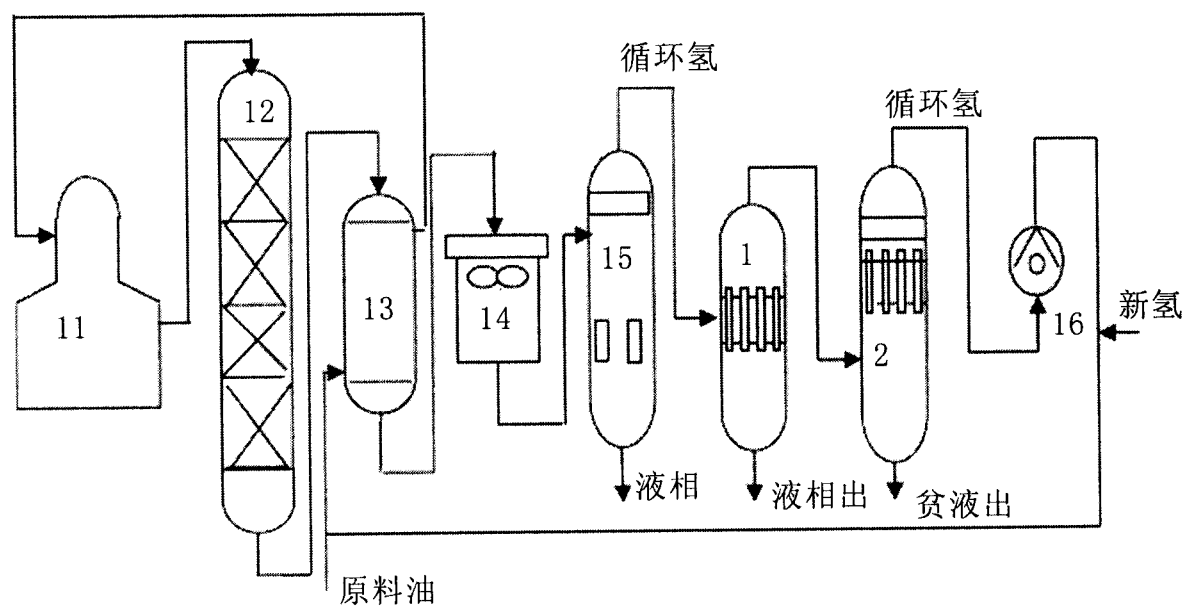


图 2