



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112760148 B

(45) 授权公告日 2022.01.25

(21) 申请号 202110043270.0

C10L 3/12 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.13

C10G 70/04 (2006.01)

C10G 70/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112760148 A

审查员 吴国庆

(43) 申请公布日 2021.05.07

(73) 专利权人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路18号

(72) 发明人 赵亮 高金森 刘萌萌 陈彦广

宋华 郝天臻 孟庆飞 马明智

张宇豪 徐春明

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 张娜 黄健

(51) Int. Cl.

C10L 3/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

液化石油气脱硫醇复合溶剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种液化石油气脱硫醇复合溶剂及其制备方法和应用,所述复合溶剂包含下列组成:5-30wt.%的无机强碱,0.5-5wt.%砒类溶剂、2.5-10wt.%酮类溶剂、0-2.5wt.%羧酸盐,余量为水。本发明通过筛选合适的有机助剂配合碱液形成高效复合溶剂,能够更显著提高脱硫醇硫的效果,尤其可用于超高硫醇含量的焦化液化气的深度脱硫醇处理。

1. 一种液化石油气脱硫醇复合溶剂,其特征在于,所述复合溶剂为下列组成:5-9wt%的无机强碱,0.5-5wt%砒类溶剂、2.5-10wt%酮类溶剂、0.5-2.5wt%乙酸盐,余量为水;所述复合溶剂中的砒类溶剂与酮类溶剂之间的含量比例为1:1-15,所述砒类溶剂选自环丁砒、二甲基亚砒和二甲基砒的一种或几种,所述酮类溶剂选自丙酮和丁酮中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的复合溶剂,其特征在于,所述无机强碱选自碱金属氢氧化物。

3. 根据权利要求1所述的复合溶剂,其特征在于,所述无机强碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或几种。

4. 权利要求1-3任一项所述复合溶剂的制备方法,包括如下过程:

将所述砒类溶剂和酮类溶剂加入羧酸盐水溶液中,制成混合溶液;

向该混合溶液中加入所述无机强碱的水溶液,维持保护气氛下混合均匀,得到复合溶剂。

5. 一种液化石油气脱除硫醇的方法,其特征在于,包括:使用权利要求1-3任一项所述的复合溶剂对待处理液化石油气进行脱硫醇处理,控制复合溶剂与待处理液化石油气的体积比0.1-0.5:1。

6. 根据权利要求5所述的液化石油气脱除硫醇的方法,其特征在于,所述待处理液化石油气包括焦化液化气和催化裂化液化气中的至少一种。

7. 权利要求1-3任一项所述的复合溶剂在天然气或轻汽油脱硫醇处理中的应用。

液化石油气脱硫醇复合溶剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及产品精制工艺,具体涉及一种用于液化石油气脱硫醇复合溶剂及其制备方法和应用,属于石油加工技术领域。

背景技术

[0002] 液化石油气(LPG)作为重要的石油化工产品,既可以直接用作民用燃料,还可以作为化工原料来进一步加工生产高附加值产品,因此受到广泛关注。但是,没有经过精制的LPG携带了一定量的低分子硫醇,其具有恶臭、毒性和腐蚀性,不但会污染环境,还会对液化气深加工过程造成较大危害,诸如腐蚀设备、造成催化剂中毒等。特别是焦化装置出来的液化气(焦化液化气),其硫醇含量是常规催化裂化装置出来的液化气(催化裂化液化气)的10倍左右,因此,必须对液化气进行深度脱硫净化。液化气中硫的存在形式有多种,在液化气脱硫精制技术中,硫醇硫的脱除效果是重要的指标之一。

[0003] 目前,LPG脱硫醇精制技术众多,其中最为成熟、应用最为广泛的是Merox抽提-催化氧化工艺,其原理主要是依据硫醇的弱酸性和硫醇负离子易被氧化生成二硫化物性质,采用了碱液抽提-催化氧化工艺,反应方程式如下:

[0004] $\text{RSH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{RS}^- + \text{H}_2\text{O}$ (从油品中脱除硫醇硫)

[0005] $2\text{RS}^- + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSSR} + 2\text{OH}^-$ (从碱中脱除硫醇负离子)

[0006] 首先,液化气中的硫醇与强碱(OH^-)溶液反应生成硫醇盐转移到碱液相中,从液化气中脱除;带有硫醇盐的碱液在催化剂(一般是液体催化剂)作用下通入空气使硫醇负离子氧化为二硫化物,碱液得以再生循环使用。采用该Merox工艺的过程中,由于硫醇在水中的溶解度小,若要使液化气中的硫含量达标需消耗较高浓度的碱液;另外,随着碱液循环运行,碱浓度会不断下降,导致碱液脱硫醇效果下降,必须添加或更换碱液来维持生产,从而形成了大量碱渣排放。特别是,针对超高硫醇含量的焦化液化气来说,按照这种处理工艺,脱硫效率更低,碱渣生成量更大,成为互相影响和制约的因素。

[0007] 针对常规液化气Merox抽提脱硫醇过程中所存在的脱硫效率低、碱渣排放量大的问题,也有相应的工艺改进研究被公开,多集中在催化剂改进和工艺系统改进。

[0008] 专利申请CN108212216A、CN103755713A、CN104785296A等提出通过改变酞菁金属催化剂的结构和加入乳化剂的方法提高催化剂在碱液中的溶解性,达到增强碱液的脱硫醇活性和使用效率目的,但由于液态催化剂容易造成循环抽提过程中硫醇钠氧化为二硫化物副反应的发生,脱硫醇效率仍然有限,其应用价值在逐渐降低。

[0009] 专利申请CN105797564A、CN202446974U等公开了一种液化气脱硫醇的组合系统和工艺,通过采用多级萃取传质技术,可使产品液化气硫醇脱除率达到95%以上;专利申请CN102408913A报道了一种碱液分级利用的轻质烃脱硫醇工艺,将液化气脱硫醇和汽油脱硫醇两个过程结合起来,高浓度的新鲜碱液用于液化气抽提脱硫醇,所排放的碱渣作为汽油脱硫醇的碱液,既提高碱液的使用效率,又减少废碱液的排放。这些技术虽然对提升脱硫醇有效,但都需要对现有的应用装置进行全新的改造,因而需要较大的投入成本。

[0010] 针对传统Merox工艺存在的问题以及新技术改造的不足,另一方面的改进研究是通过向以NaOH为主体的溶液中加入适量辅助溶剂来改善抽提剂对硫醇的脱除效果,相比于前述的研究公开,不但能进一步降低液化气中的总硫含量,且由于不需要对装置进行改造,实现的成本较低,被认为具有明显的推广优势。例如,刘申超^[1]将浓度在7~8%范围内的氢氧化钠与不同浓度的乙醇胺进行复配制成复配脱硫溶剂,并将该溶剂应用于洛阳石化总厂的催化裂化装置上,考察汽油脱硫的效果,实验结果显示,在保持原料不变(即总硫、硫醇硫含量不变)的情况下,保持氢氧化钠浓度不变,乙醇胺的加入量控制为0.58%时,硫醇脱除效率可以提高30%~50%。专利申请CN01115579.5A涉及一种适用于轻质油或液化石油气脱硫醇性硫化物用制剂及其脱除工艺,公开了一种使用无机强碱氢氧化钠、有机胺或醇胺、催化剂、水混合制剂用于液化气和汽油脱硫醇的方案,证明在制剂中氢氧化钠的浓度优选高于35%以上的条件下,可将轻质油中的硫醇由50-100ppm脱除至3ppm左右。专利申请CN105695018A公开了一种液化气脱硫醇添加剂,采用氢氧化钠、氢氧化钾等无机强碱类为主溶剂,醇胺类及多元醇类化合物为助溶剂,含金属钨的盐类为载氧剂,及酞菁金属盐类催化剂,该添加剂作为硫醇抽提剂利用胺类和醇类助溶剂与硫醇存在相似的非极性烷基链和极性部分,增进硫醇在碱液中的溶解度;同时加入载氧剂(实际上也是一种脱硫催化剂)来辅助催化剂,提高氧的利用率,促进碱液的氧化再生。在碱液用量为20%的条件下,加入抽提剂使用量为13%,可将液化气中的平均总硫含量由246mg/Nm³降至54mg/Nm³。

[0011] 利用上述在线公开的研究和工艺中的脱硫醇制剂,引入醇胺提高硫醇与碱的反应和溶解度,虽然硫醇的脱除率在一定程度上得到了提高,但是抽提剂仍需消耗较高浓度的碱液才能保证脱硫效果,而较大剂量和高浓度碱液使催化剂再生过程中的硫醇盐(例如硫醇钠)氧化为二硫化物的速度慢,导致整个脱硫醇抽提剂再生速度慢,且硫脱除不彻底,从而易造成循环系统中碱量降低、碱液更换频繁等问题;此外,再生温度高时还可能发生碱脆,造成设备腐蚀;醇胺在体系中也会由于自身的氧化而导致杂质质量的累计;另一方面,抽提剂中需要继续使用液态催化剂,其在较高碱浓度下容易聚集失活,也会导致抽提剂循环寿命缩短等问题。

[0012] 因此,开发出一种脱硫醇效率高同时碱耗低的高效经济环保抽提剂(或复合溶剂)具有非常重要的意义。

[0013] 相关文献:

[0014] 刘申超^[1].碱液中加入乙醇胺对液化石油气脱硫醇率的影响[J].炼油技术与工程,1998(01):19-22.

发明内容

[0015] 本发明目的在于提供一种能针对液化石油气的深度脱硫醇的复合溶剂,通过筛选合适的有机助剂(或有机助溶剂)配合碱液形成高效复合溶剂,能够更显著提高脱硫醇硫的效果,且可相对降低碱液的使用量,大大减少碱渣/废碱液排放,尤其可用于超高硫醇含量的焦化液化气等原料的深度脱硫醇处理。

[0016] 本发明还提供一种液化石油气的脱硫醇方法,利用上述深度脱硫醇复合溶剂,无需改进脱硫装置和系统,也无需额外的液态催化剂,即使是针对硫醇含量更高的焦化液化气(液态烃)等原料,也能够达到优异的脱硫醇效果,更利于产业化推广。

[0017] 本发明的一方面,提供一种液化石油气脱硫醇复合溶剂,包含下列组成:5-30wt%的无机强碱,0.5-5wt%砒类溶剂、2.5-10wt%酮类溶剂、0-2.5wt%羧酸盐,余量为水。

[0018] 本发明的方案实际上提供了一种用于液化石油气脱硫醇处理的复合溶剂,无机强碱作为主剂,复配砒类和酮类溶剂作为助剂(也可统称有机助溶剂),也可选择性地进一步辅以羧酸盐作为助溶剂,即,无机碱与有机类溶剂(或称助剂)的协同,可以在无需液态催化剂,也无需对设备和系统进行改进的基础上,实现液化气的高效和深度脱硫醇,可以认为是针对传统Merox工艺的改良,尤其可适用于例如焦化液化气等超高硫醇含量的原料的处理。

[0019] 具体地,上述软水可以是常用软化水,比如可以是常规工业软水,可商购或采用本领域常规方法自制。本发明中,如无特别说明,“wt%”表示质量含量。

[0020] 上述砒类溶剂、酮类溶剂、羧酸盐等有机助溶剂的总体加入量不能过高,过高容易增加液化气中烃类组分的溶解,从而降低复合溶剂的萃取效果,尤其是其中的砒类溶剂的加入量不宜过高,否则会增加液化气的水洗操作成本,当然,砒类溶剂、酮类溶剂以及上述三种有机助溶剂的总加入量过低也会影响硫醇脱除效率,因此根据本发明的研究,限定了上述砒类溶剂、醇类溶剂等有机助溶剂的加入量。此外,根据本发明的进一步研究,上述复合溶剂中的砒类溶剂与酮类溶剂之间的含量比例可以为1:1-15,比如可以为1:1-10或1:5-10,该条件更利于对液化石油气的深度脱硫醇。

[0021] 硫醇硫具有弱酸性,复合溶剂中的无机强碱可与LPG中的硫醇反应生成硫醇盐,从而使LPG中的硫醇类物质转移到溶剂相,实现硫醇硫的脱除。理论上,碱用量越高,硫醇脱除效果越好,但同时过高碱浓度也会干扰其自身的再生性能,造成碱液利用效率下降且增大碱渣排放,因此,本发明的复合溶剂中,上述无机强碱的含量选择为5-30wt%,在达到预期脱硫醇效果的基础上,降低碱量是有利的,根据实际生产情况综合考量的结果,上述无机强碱的含量进一步可以为5-20wt%,一般控制在7.5~15wt%的范围更为合适,例如7.5wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%或其中的任意两个数值组成的范围等,比如可以为7.5-10wt%。

[0022] 本发明的实施方案中,上述无机强碱具体可以选自碱金属氢氧化物,例如可以选自氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化锂(LiOH)中的一种或几种。

[0023] 一般情况下,上述砒类溶剂、酮类溶剂以及羧酸盐等有机助剂在水中也有较大的溶解度,且与硫醇有着相似的结构,彼此可以产生较强的相互作用,能够促进硫醇从油相向剂相的转移,从而增强硫醇在复合溶剂中的溶解度,提高脱硫醇效率。

[0024] 在本发明的具体实施过程中,上述砒类溶剂可以选自环丁砒、二甲基亚砒(DMSO)和二甲基砒(MSM)的一种或几种,和/或,上述酮类溶剂可以选自丙酮和丁酮中的至少一种(即可以是其中的一种或两种的混合物)。

[0025] 进一步地,上述羧酸盐可以选自C2-C4的羧酸碱金属盐,比如可以选自乙酸盐和异丁酸盐中的至少一种,具体实施时,上述作为无机强碱的碱金属氢氧化物中的碱金属可以与羧酸盐中的碱金属相同,比如无机强碱为氢氧化钾,羧酸盐为C2-C4的羧酸钾盐,可以减少脱硫醇过程中引入的金属元素。

[0026] 根据本发明的研究,上述复合溶剂中,在不加入羧酸盐(即羧酸盐含量为0)时,也可以达到深度脱硫功效;而引入羧酸盐(即羧酸盐含量不为0),后,其既可以起到一定的脱硫醇作用,还可以和砒类等其他助剂有较强的相互作用,抑制砒类等其他助剂被夹带在液

化石油气中而被带出,进一步保证整个复合溶剂的脱硫醇效果。一般情况下,上述复合溶剂中,羧酸盐的含量可以为0.5-2.5wt%,比如可以为0.5-2.0wt%,进一步可以为1.0-2.0wt%,例如1.0wt%、1.2wt%、1.5wt%、1.8wt%、2.0wt%或其中的任意两个数值组成的范围。

[0027] 根据本发明的一些实施例,上述复合溶剂中,砒类溶剂的质量含量例如可以为0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%或其中的任意两个数值组成的范围等;酮类溶剂的质量含量例如可以为2.5wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%或其中的任意两个数值组成的范围等。

[0028] 本发明的另一方面,还提供一种上述复合溶剂的制备方法,包括如下过程:将上述砒类溶剂和酮类溶剂加入羧酸盐水溶液中,制成混合溶液;向该混合溶液中加入上述无机强碱的水溶液,维持保护气氛下混合均匀,得到复合溶剂。

[0029] 具体实施时,按照上述复合溶剂的组成配方,可以先将羧酸盐溶于一部分水中形成羧酸盐水溶液,将无机强碱溶于剩余部分水中形成上述无机强碱的水溶液;向上述羧酸盐水溶液中依次加入砒类溶剂和酮类溶剂,搅拌均匀制得上述混合溶液,将无机强碱的水溶液加入至上述混合溶液中,在 N_2 等保护气氛下剧烈搅拌使其混合均匀,得到复合溶剂。其中,该过程一般可以于常温(室温)进行。

[0030] 本发明的再一方面,还提供一种液化石油气脱除硫醇的方法,包括:使用上述复合溶剂对待处理液化石油气进行脱硫醇处理,控制复合溶剂与待处理液化石油气的体积比(即剂烃体积比,或称剂油比)为0.1-0.5:1,例如0.1-0.4:1或0.1-0.3:1或0.1-0.2:1。

[0031] 在本发明的一实施方式中,一般可以先将液化石油气经预碱洗后再与复合溶剂接触脱硫醇,预碱洗主要是用于除去来自上游的液化石油气中的硫化氢、胺液等杂质,可采用本领域常规氢氧化钠等强碱溶液进行预碱洗,本发明对此不做特别限制。

[0032] 具体地,上述液化石油气(或称液化气)可以包括焦化液化气、催化裂化液化气等中的至少一种。

[0033] 在本发明的一实施方式中,该脱除硫醇的方法可针对硫醇含量高达 4400mgS/m^3 以上的焦化液化气等超高硫醇含量的原料进行脱硫醇处理,一般可将其中的硫醇含量降低至 25mgS/m^3 以下,甚至 10mgS/m^3 或 7mgS/m^3 以下,脱除效果显著。基于现有技术的实施现状和需求,将本发明的复合溶剂用于来自延迟焦化装置的焦化液化气(硫醇含量更高,脱除难度更大)等原料的脱硫醇处理,在产业上具有很大的实用意义。

[0034] 一般情况下,上述脱硫过程还可以包括:对脱硫醇处理后生成的待生复合溶剂进行再生处理,得到再生复合溶剂,使再生复合溶剂返回参与脱硫醇处理;再生处理包括:使待生复合溶剂与含氧气体接触反应再生,得到再生复合溶剂。

[0035] 具体地,可以使液化气与复合溶剂在抽提段接触(最好逆流接触)进行脱硫醇处理,分别得到脱硫后液化气和待生复合溶剂;待生复合溶剂引出抽提段后进入氧化再生段,在氧化再生段,待生复合溶剂与进入氧化再生段的含氧气体接触反应进行再生,得到再生复合溶剂;再生复合溶剂从氧化再生段引出后返回抽提段对液化气进行脱硫醇处理,形成循环;脱硫后液化气进入水洗装置进行水洗处理,以进一步净化,得到最终的净化液化气产品。

[0036] 上述待生复合溶剂与含氧气体接触反应,主要是待生复合溶剂中的硫醇盐等脱硫

过程生成的产物与氧气发生的氧化反应,氧化反应产物主要是与油相极性接近的含硫产物(如硫醇盐氧化生成的二硫化物等),待生复合溶剂与含氧气体接触反应再生后,一般可以采用反抽提油对反应再生产生的混合产物进行反抽提(萃取分离),分别得到水相产物和油相产物,水相产物即为再生复合溶剂,而含硫产物则进入油相产物中;其中,一般可以控制反抽提油与待生复合溶剂的体积比(V/V)为0.8-1.2:1,比如可以为1:1;上述反抽提油可以是含苯类轻汽油(即苯类与轻汽油的混合物),该苯类可以是苯、甲苯、乙苯和二甲苯中的一种或几种的混合物。

[0037] 在一些实施例中,一般可以使抽提段的轴向与水平方向垂直,氧化再生段的轴向与萃取塔的轴向垂直(即抽提段竖直设置,氧化再生段水平设置);上述液化气从抽提段的下部进入抽提段,复合溶剂从抽提段的上部进入抽提段;脱硫后液化气从抽提段的顶部输出;待生复合溶剂从抽提段的底部输出并进入氧化再生段;再生复合溶剂从氧化再生段输出后从抽提段的上部返回抽提段,该进料方式能够达到较高的脱硫效率且系统运行稳定。上述抽提段可以是萃取塔、氧化再生段可以是固定床反应器等本领域常用装置或仪器,本发明对此不做特别限制。

[0038] 本发明的再一方面,还提供上述复合溶剂在天然气或轻汽油脱硫醇处理中的应用。

[0039] 发明人研究发现,上述复合溶剂不但对于液化气中的硫醇组分具有深度脱除效果,也适用高效脱除天然气和轻汽油中的硫醇化合物,如上所述,由于由于本发明所用复合溶剂碱液的用量较低,避免了碱用量过大导致的废碱液/碱渣排放量大等系列问题,因此更利于实际工业化应用。

[0040] 本发明的实施,至少具有以下有益效果:

[0041] 1、本发明的复合溶剂融合了有机助溶剂对硫醇化合物溶解度高和化学溶剂分离硫醇效率高的优点,使得碱液的使用浓度降低,碱渣的排放量大大减少,通常可减少33~50%。具体来说,本发明引入常规脱硫醇工艺所用苛性碱溶剂不具备的砒类、酮类、羧酸盐类溶剂等有机助溶剂,这些有机助溶剂所具有的砒基、羰基、羧基等基团可以与硫醇形成氢键,有效的促进了硫醇在溶剂中的溶解和脱除;同时,该些有机助溶剂在水相中具有较高的溶解度,且配制浓度较低,避免了脱硫醇过程中其被液化石油气夹带而出,影响复合溶剂的脱硫醇效果,也避免了高浓度有机助溶剂引起的高价值烃类组分的共溶损失;

[0042] 2、本发明的复合溶剂适用于超高硫醇含量液化石油气(如焦化液化气,其硫醇含量可高达4000mgS/m³、甚至5000S/m³以上)的脱硫醇处理,常规抽提溶剂无法满足生产需求,而本发明的复合溶剂可高效脱除该类液化气中的硫醇,一般可使其中的硫醇性硫化物含量降低至15mgS/m³、甚至10mgS/m³以下,满足产品需求;

[0043] 3、本发明的复合溶剂可直接应用到现有的Merox技术装置上,不增加操作费用,且由于其中的碱液的使用浓度大大降低,降低了废碱液/碱渣的处理费用,以及减轻了对装置的腐蚀作用,经济效益和环保效果明显。

附图说明

[0044] 图1为本发明一实施例的液化石油气脱除硫醇的流程示意图。

具体实施方式

[0045] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0046] 实施例1-10及对比例1-4

[0047] 1、各实施例及对比例的液化石油气脱硫醇复合溶剂的配方如表1所示。

[0048] 2、各实施例及对比例1的液化石油气脱硫醇复合溶剂参照如下制备过程制得:

[0049] 按照复合溶剂配方,在反应釜中,将羧酸盐溶于一部分工业软水中形成羧酸盐水溶液,然后向其中依次加入砒类溶剂和酮类溶剂,搅拌均匀制得混合溶液;将无机强碱溶于剩余部分工业软水中形成无机强碱的水溶液,将该水溶液加入至上述混合溶液中,在 N_2 保护气氛下剧烈搅拌使其混合均匀,得到复合溶剂;该过程在常温(室温)条件进行;

[0050] 对比例2-4的复合溶剂由各自的组分直接混合均匀得到。

[0051] 3、各实施例及对比例的复合溶剂的应用方法(即液化石油气脱除硫醇的方法)均按照如下过程进行:

[0052] 如图1所示,将含有一定量丙硫醇的液化气模拟油(即液化石油气原料)经预碱洗后加入至萃取脱硫塔(或称反应装置)中,并按照一定剂油比(各实施例及对比例的剂油比如表1所示)加入配制好的复合溶剂;其中,液化气模拟油从萃取脱硫塔的下部进入萃取脱硫塔,复合溶剂从萃取脱硫塔的上部进入萃取脱硫塔,复合溶剂与液化气模拟油在萃取脱硫塔中逆流接触,实现硫醇的深度脱除,分别得到脱硫后液化气和待生复合溶剂;脱硫后液化气从萃取脱硫塔的顶部引出后进入水洗塔进行水洗,洗去其中带入/夹带的有机助溶剂,得到脱硫醇后的液化气模拟油精制产品(净化气);待生复合溶剂(富碱液)从萃取脱硫塔的底部流出后进入氧化再生段,与进入氧化再生段的空气接触反应进行再生,得到再生复合溶剂;再生复合溶剂从氧化再生段引出并从萃取脱硫塔的上部返回萃取脱硫塔中,形成循环。

[0053] 复合溶剂脱硫醇效果(液化气模拟油原料中的硫醇硫含量以及脱硫醇处理后得到的净化气中的硫醇硫含量)如表2所示。

[0054] 表1实施例1-10及对比例1-4的复合溶剂配方

[0055]

实施例	复方溶剂组成					剂油比
实施例 1	氢氧化钾 15wt%	二甲基亚砷 0.5wt%	丙酮 5wt%	乙酸钾 1.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 1a	氢氧化钾 15wt%	二甲基亚砷 0.5wt%	丙酮 5wt%	/	余量工业 软水	0.1:1
实施例 1b	氢氧化钾 15wt%	二甲基亚砷 0.5wt%	丙酮 5wt%	乙酸盐 0.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 1c	氢氧化钾 15wt%	二甲基亚砷 0.5wt%	丙酮 5wt%	乙酸盐 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 2	氢氧化钾 10wt%	二甲基亚砷 1.0wt%	丙酮 5wt%	异丁酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 3	氢氧化钾 10wt%	二甲基亚砷 1.0wt%	丁酮 5wt%	异丁酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 4	氢氧化钾 10wt%	环丁砜 1.0wt%	丙酮 5wt%	乙酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.2:1
实施例 5	氢氧化钾 10wt%	二甲基亚砷 0.5wt%	丙酮 2.5wt%	异丁酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 6	氢氧化钾 10wt%	二甲基亚砷 0.5wt%	丙酮 7.5wt%	乙酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 7	氢氧化钾 10wt%	二甲基亚砷 1.0wt%	丙酮 5wt%、 丁酮 5wt%	/	余量工业 软水	0.1:1
实施例 8	氢氧化钾 7.5wt%	二甲基亚砷 1.0wt%	丙酮 10wt%	乙酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 9	氢氧化钾 5wt%	二甲基亚砷 1.0wt%	丙酮 5wt%	异丁酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
实施例 10	氢氧化钾 20wt%	二甲基亚砷 1.0wt%	丙酮 5wt%	异丁酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
对比例 1	氢氧化钾 15wt%	二甲基亚砷 0.2wt%	丙酮 10wt%	乙酸钾 2.5wt%	余量工业 软水	0.1:1
对比例 2	氢氧化钾 10wt%	二甲基亚砷 1.0wt%	/	/	余量工业 软水	0.1:1
对比例 3	氢氧化钾 10wt%	/	丙酮 5wt%	/	余量工业 软水	1:1
对比例 4	氢氧化钾 10wt%	/	/	异丁酸钾 5wt%	余量工业 软水	1:1

[0056] 表2复合溶剂脱硫醇效果

[0057]

实施例	硫醇硫含量 (mgS/m ³)	
	液化气模拟油原料	净化气
实施例 1	4486.2	1.2
实施例 1a	4483.0	12.4
实施例 1b	4484.2	3.0
实施例 1c	4483.8	4.8
实施例 2	4488.5	3.6
实施例 3	4490.1	4.7
实施例 4	4492.0	2.6
实施例 5	4484.4	6.9
实施例 6	4482.2	10.6
实施例 7	4483.5	7.9
实施例 8	4480.2	8.6
实施例 9	4478.6	10.4
实施例 10	4502.5	2.2
对比例 1	4477.8	24.6
对比例 2	4489.6	16.5
对比例 3	4496.4	22.8
对比例 4	4495.8	54.5

[0058] 从表2可以看到,各实施例的复合溶剂均可以实现液化石油气的深度脱硫醇,将液化石油气中的硫醇硫由4400mgS/m³以上降低至20.4mgS/m³以下,甚至降低至10mgS/m³以下、大部分在7mgS/m³以下;并且,在达到该优异的脱硫效果的同时,大大减少了氢氧化钾(强碱)的用量,减轻了后续对废碱液或碱渣的处理压力,简化整个工艺流程,节约成本,同时也使得整个处理过程更加环保,在工业上具有非常重油的实用意义。

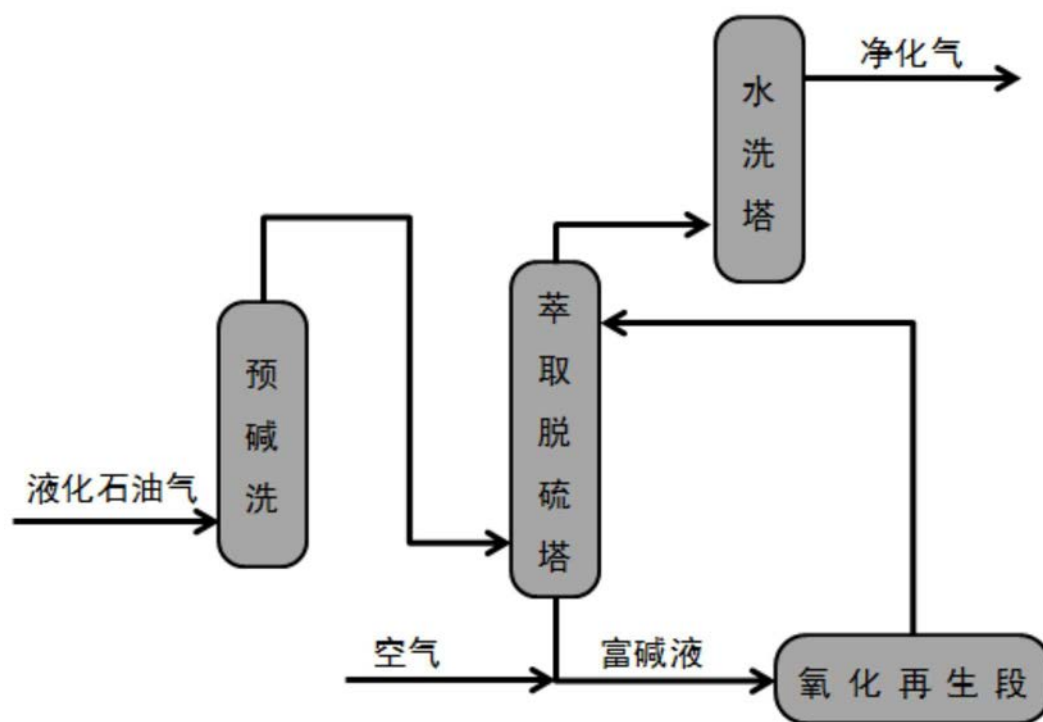


图1