



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103666559 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201210326170. X

CN 1782034 A, 2006. 06. 07,

(22) 申请日 2012. 09. 05

审查员 任怡

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 李灿 蒋宗轩 刘铁峰 杨民

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

C10G 67/06(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101724456 A, 2010. 06. 09,

CN 102407094 A, 2012. 04. 11,

US 2009/0145807 A, 2009. 06. 11,

CN 102453533 A, 2012. 05. 16,

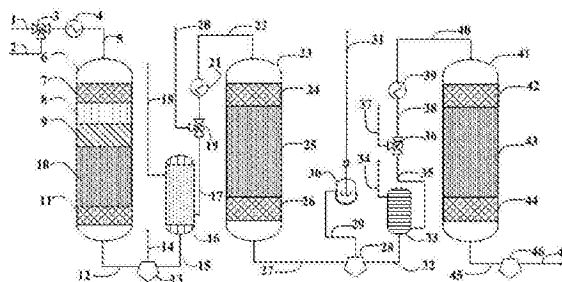
权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

一种 FCC 汽油超深度脱硫组合方法

(57) 摘要

一种 FCC 汽油超深度脱硫组合方法, 包括步骤:(1) 以全馏分 FCC 汽油和氢气为原料, 在适当条件下在脱二烯烃反应器中与保护剂 1、2 以及选择性脱二烯烃催化剂接触, 脱除全馏分 FCC 汽油原料中的大部分二烯烃;(2) 经步骤(1)脱二烯烃的全馏分 FCC 汽油经气液分离器后, 液体进入分馏塔分成轻汽油馏分和重汽油馏分;(3) 步骤(2)得到的重汽油馏分在适当操作条件下与选择加氢脱硫反应器中的催化剂接触;(4) 经步骤(2)得到的轻汽油馏分和经步骤(3)选择加氢脱硫的重汽油馏分混合后再与新氢混合, 在适当条件下与吸附超深度脱硫反应器中吸附剂接触, 脱除汽油中大部分硫, 得到硫含量低于 10ppmw 超低硫汽油产品。



1. 一种 FCC 汽油超深度脱硫组合方法,包括如下步骤:

(1) 以全馏分 FCC 汽油和氢气为原料,在适当操作条件下在脱二烯烃反应器中依次与保护剂 1、保护剂 2 以及选择性脱二烯烃催化剂接触,脱除全馏分 FCC 汽油原料中的大部分二烯烃;

(2) 经步骤 (1) 脱二烯烃的全馏分 FCC 汽油经气液分离器后,液体进入分馏塔分成轻汽油馏分和重汽油馏分;

(3) 步骤 (2) 得到的重汽油馏分在适当操作条件下与选择加氢脱硫反应器中的催化剂接触,将其中的硫脱至 100ppmw 以下;

(4) 经步骤 (2) 得到的轻汽油馏分和经步骤 (3) 选择加氢脱硫的重汽油馏分混合后再与氢混合,在适当操作条件下与吸附超深度脱硫反应器中的吸附剂接触,脱除汽油中的大部分硫,即得到硫含量低于 10ppmw 超低硫汽油产品;

其中,步骤 (1) 中所述的适当操作条件是指反应温度 50-220℃;氢分压 1.0-3.5MPa;氢油体积比 50-250NL/L;液时空速 1.0-4.0h<sup>-1</sup>;

步骤 (3) 中所述的适当操作条件是指反应温度 230-310℃;氢分压 1.0-3.5MPa;氢油体积比 50-250NL/L;液时空速 1.0-4.0h<sup>-1</sup>;

步骤 (4) 中所述的适当操作条件是指氢油体积比为 10-150NL/L;氢分压 0.6-2.0MPa;吸附温度为 200-380℃;液时空速 1.0-4.0h<sup>-1</sup>;

步骤 (1) 所述的保护剂 1、保护剂 2 含有至少一种 VIII 族金属、至少一种 VIB 金属、至少一种 IA 族金属,这些金属负载到载体上;

步骤 (1) 所述的脱二烯烃催化剂至少含有一种 VIII 族金属,一种 +3 价金属,一种 IA 族金属,一种 IVB 族金属,一种 IIB 族金属、两种 VI B 族金属以及平衡量的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成的混合金属氧化物。

2. 按照权利要求 1 所述的组合方法,其特征在于:所述的全馏分 FCC 汽油是指总硫含量 200-1000ppmw 的全馏分催化裂化汽油,全馏分 FCC 汽油是指馏程为 20-220℃馏分的 FCC 汽油;

步骤 (1) 所述的脱除全馏分 FCC 汽油原料中的大部分二烯烃是指汽油中的二烯烃含量脱至二烯值为 0.2g I<sub>2</sub>/100g 油以下;

步骤 (2) 所述的轻汽油馏分是指沸点低于 100℃馏分,重汽油馏分是指沸点等于和/或高于 100℃馏分。

3. 按照权利要求 1 所述的组合方法,其特征在于步骤 (1) 中所述的保护剂 1、保护剂 2 以及选择性加氢脱二烯烃催化剂在脱二烯烃反应器中的装填顺序是:从上到下依次是保护剂 1、保护剂 2、脱二烯烃催化剂,脱二烯烃反应器上端设有汽油和氢气的原料入口,下端设有产物出口;

步骤 (1) 所述的保护剂 1、保护剂 2 和脱二烯烃催化剂采用级配装填技术,这种级配装填技术包括如下几个方面,(1)、剂的颗粒大小:保护剂 1 颗粒最大、保护剂 2 次之、脱二烯烃催化剂最小;(2)、剂的加氢活性大小:保护剂 1、保护剂 2 以及脱二烯烃催化剂都含有硫化物加氢活性组分;其加氢活性顺序是脱二烯烃催化剂>保护剂 2>保护剂 1;(3)、剂的堆比重大小顺序是脱二烯烃催化剂>保护剂 2>保护剂 1;(4)、剂的孔容大小顺序是保护剂 1>保护剂 2>脱二烯烃催化剂。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:

步骤 (1) 所述的保护剂 1 具有如下特征:以氧化物计并以催化剂重量为基准, VIII 族金属的含量为 0.5-1.5wt%, VIB 金属的含量为 2-3wt%, IA 族金属的含量为 0.1-0.5wt%, 余量为载体;孔容为 0.92-1.2mL/g, 其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 15% 以上, 20-100nm 的孔的孔容占总孔容的 70% 以上, 小于 20nm 的孔的孔容占总孔容的 15% 以下;

步骤 (1) 所述的保护剂 2 具有如下特征:以氧化物计并以催化剂重量为基准, VIII 族金属的含量为 1.8-3.5wt%, VIB 金属的含量为 3.5-5.5wt%, IA 族金属的含量为 0.55-0.95wt%, 余量为载体;孔容为 0.70-0.90mL/g, 其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 10% 以上, 20-100nm 的孔的孔容占总孔容的 60% 以上, 小于 20nm 的孔的孔容占总孔容的 30% 以下;

步骤 (1) 所述的脱二烯烃催化剂具有如下特征:以氧化物计并以催化剂重量为基准, 该催化剂中含有 10-40 重量%的 VIII 族金属、5-30 重量%的 +3 价金属、0.1-8 重量%的 IA 族金属、0.1-8 重量%的 IVB 族金属、0.1-30 重量%的 IIB 族金属、5-50 重量%的 VIB 族金属, 两种 VIB 族金属的摩尔比例为 3:1-1:3, 10-30 重量%  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{SiO}_2$  占总重量的 90-99%; 该催化剂的比表面积 150-300m<sup>2</sup>/g, 孔容 0.4-0.8mL/g。

5. 按照权利要求 4 所述的方法,其特征在於:其中所述的 VIII 族金属选自 Ni 或 Co; +3 价金属选自 Cr 或 Al; IA 族金属选自 Na 或 K, IVB 族金属选自 Ti 或 Zr, IIB 族金属选自 Zn, VIB 族金属选自 Mo 和 W。

6. 按照权利要求 1 或 5 所述的方法,其特征在於:步骤 (1) 所述的保护剂 1、保护剂 2 以及脱二烯烃催化剂在进行脱二烯烃反应之前需要进行硫化处理,使其转化为具有加氢功能的硫化物活性相;

步骤 (3) 所述的选择加氢脱硫反应器中的催化剂在进行加氢脱硫反应之前需要进行硫化处理,使其转化为具有加氢脱硫功能的硫化物活性相;

步骤 (1) 所述的保护剂 1、保护剂 2 以及脱二烯烃催化剂和步骤 (3) 所述的选择加氢脱硫反应器中的催化剂的预硫化处理条件是:使用含 1-5wt% 二硫化碳的直馏汽油作为硫化油对催化剂进行预硫化,具体硫化条件是氢分压 1.6-4.0MPa, 温度 250-400°C, 液时空速 2.0-4.0h<sup>-1</sup>, 氢油体积比 100-500NL/L, 硫化时间 30-70 小时。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:

步骤 (3) 所述的选择加氢脱硫催化剂含有至少一种 VIII 族金属、至少一种 VIB 金属、至少一种 IA 族金属、至少一种 IIB 族金属,这些金属负载到载体上;

步骤 (3) 所述的选择加氢脱硫催化剂具有如下特征:以氧化物计并以催化剂重量为基准, VIII 族金属的含量为 0.5-5.0wt%, VIB 金属的含量为 5-20wt%, IA 族金属的含量为 0.5-4.5wt%, IIA 族金属的含量为 0.5-6.5wt%, 余量为载体;孔容为 0.5-1.2mL/g, 其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 10% 以上, 5-100nm 的孔的孔容占总孔容的 85% 以上, 小于 5nm 的孔的孔容占总孔容的 5% 以下;

步骤 (4) 所述的吸附剂由选自具有活化含硫分子的还原态 VIII 族非贵金属、还原态 IB 族过渡金属、IIB 族过渡金属氧化物和黏合剂氧化铝组成;

所述的 VIII 族非贵金属占总脱硫吸附剂总质量的 1-30%, IB 族金属占脱硫吸附剂总质量的 1-40%, IIB 族过渡金属氧化物占脱硫吸附剂总质量的 10-70%, 黏合剂占脱硫吸附

剂总质量的 10-50%。

8. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于:

步骤(3)所述的选择加氢脱硫催化剂中 VIII 族金属最好选自镍和 / 或钴, VIB 金属最好选自钼和 / 或钨, IA 族金属选自 K, IIB 族金属选自 Mg;

所述的具有活化含硫分子的还原态 VIII 族非贵金属选自镍和 / 或钴, 还原态 IB 族过渡金属选自铜和 / 或银, IIB 族过渡金属氧化物选自 ZnO。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(4)所述的吸附剂在进行吸附脱硫之前要在氢气中活化处理 20-30 小时,活化温度 250-400℃,压力 0.1-2.0MPa,氢气空速为 360-1000NL H<sub>2</sub>/L 催化剂·小时。

## 一种 FCC 汽油超深度脱硫组合方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 FCC 汽油超深度脱硫组合方法,特别是硫含量 200-1000ppmw 的 FCC 汽油超深度脱硫组合方法,通过该组合工艺可以将硫含量 200-1000ppmw 的 FCC 汽油中的硫脱至 10ppm 以下,而辛烷值损失低于 1.5 个单位,液体收率大于 99.8%。

### 背景技术

[0002] 汽油中的有机硫化物经发动机燃烧后产生的 SO<sub>x</sub> 对环境产生许多危害,主要有:酸雨、使发动机尾气净化系统中的贵金属“三效催化剂”产生不可逆中毒、是大气中颗粒物质的主要贡献者、腐蚀金属设备等。为此,美国在 20 世纪 90 年代初颁布了新的清洁空气法修正案(CAAA),制订了更加严格的环境法规,对汽油中的硫含量进行了更加严格的限制,并于 2006 年执行了低于 30ppmw 的超低硫汽油标准。日本、加拿大、欧洲等发达国家也制订了相应的法规,于 2005 年执行了超低硫汽油(<10ppmw 硫)标准。预计,欧洲将在 2014 年以后执行硫含量更低的汽油硫含量标准。我国汽油硫指标要求也越来越高,已于 2012 年 6 月 1 日在北京率先执行硫含量低于 10ppmw 的京 V 超低硫汽油标准。

[0003] 汽油除了在交通运输中用作动力燃料之外,因其在储存和运输过程中的高能量密度、易得及安全等优点,因而它极有可能在以燃料电池为动力的新一代发动机系统中用作车载重整制氢的原料。然而,无论是汽油重整制氢部分还是燃料电池发动机部分,都必须在近乎无硫(低于 0.1ppm)条件下进行,因为在这些部分用到的贵金属催化剂(如铂等)很容易被硫不可逆中毒。因而从燃料电池的开发与应用的角度,生产近乎无硫汽油也是一项非常紧迫的研究课题。

[0004] 尽管传统的加氢脱硫(HDS)能非常有效地脱除汽油中的含硫化合物(如硫醇、硫醚、噻吩及其衍生物和苯并噻吩及其衍生物等),但是随着加氢脱硫深度的增加,存在于汽油中的大量烯烃和芳烃也被加氢饱和。这不仅大大增加了氢耗,提高了操作成本,而且还大大降低了汽油辛烷值。另外,在反应的后期,溶解在产品中的硫化氢与油品中的烯烃发生加成反应重新生成硫醇,硫醇的量往往超过 10ppmw,这极大地增加了超深度脱硫的难度。所以,在选择加氢脱硫之后还必须通过碱洗脱硫醇工艺才能满足产品硫醇含量指标。碱洗脱硫醇工艺必然带来碱渣排放的环境问题。美国专利 US4131537 公开了一种汽油选择加氢脱硫方法,它是将汽油切割成轻、重两个馏分,轻馏分通过碱洗脱硫醇,重馏分通过加氢脱硫,最后将经脱硫的轻、重馏分混合成脱硫汽油。该方法脱硫深度非常有限,不能将硫含量高于 300ppmw 的全馏分 FCC 汽油中的硫脱至 10ppmw 以下,一个重要原因是,加氢脱硫不可避免导致溶解在产品中的硫化氢与烯烃再次发生反应生成硫醇,生成的硫醇的量往往超过 10ppmw。而且,当重馏分的烯烃含量较高时,脱硫汽油的辛烷值损失较大,超过 2 个单位。中国专利 CN1158378C 公开了一种低硫汽油的制法。它主要包括:1、将含硫汽油中的二烯烃通过选择加氢方法脱除;2、将脱二烯烃的含硫汽油分割成轻组分和重组分,使其中的轻组分含有尽可能多的烯烃;3、在镍基催化剂上进行轻组分加氢脱硫;4、在至少含有一种 VIII 族金属和/或至少一种 VIB 族金属的催化剂上,重组分选择加氢脱硫;5、脱硫的各组分混合。

其中轻、重组分的加氢脱硫工艺条件具有如下特征：反应温度 160–420° C，压力 0.5–8MPa，液时空速 0.5–10h<sup>-1</sup>，氢油体积比 100–600NL/L。尽管通过该专利能制备硫含量低于 10ppmw 的超低硫汽油，但是当重组分中烯烃含量高时，辛烷值损失较大，超过 2 个单位。另外，该脱硫方法路线太长，能耗较大。再者，重组分的加氢脱硫也不可避免导致硫醇再次生成。因此，要将硫含量脱至 10ppmw 以下，必须对生成的硫醇进行补充精制。这必然导致操作费用的增加。美国专利 US5318690 公开了一种汽油脱硫方法，包括先将汽油精馏成轻、重馏分，轻馏分脱硫醇、重馏分加氢脱硫。由于重馏分含有相对大量的烯烃，其中一部分烯烃在加氢脱硫时加氢饱和，导致辛烷值损失较大。为了补偿辛烷值的损失，该专利提出在沸石 ZSM-5 上使部分烯烃饱和产生的烷烃发生裂化生成一些烯烃，但这不可避免导致干气增加、液体收率的降低。另外，这些烯烃容易与溶解的硫化氢发生反应重新生成硫醇。因而还需要补充加氢脱硫醇，才能实现硫含量低于 10ppmw 的超低硫汽油的生产。这势必导致操作费用的大大增加。

[0005] 基于以上原因，开发新的超低硫或近乎无硫汽油生产技术已成为国内外竞争激烈的研究领域。对我国而言，汽油的质量指标与欧、美等发达国家还存在着很大的差距，并且随着对原油需求量的不断增加，需要从国外进口大量原油，其中大部分为中东高硫原油，所以我国更需要开发一种高效、低成本的汽油脱硫技术。吸附脱硫被认为是一种非常有前景的脱硫技术之一。

[0006] 吸附脱硫因其操作条件温和、不耗氢或耗氢量低、脱硫深度高、辛烷值损失小、操作费用相对低等优势，因而受到人们的广泛关注。美国专利 USP5730860 公开了一种汽油选择吸附脱硫方法，开发了一种 IRVAD™工艺。整个操作过程不耗氢，没有辛烷值损失。它可将硫含量为 1276ppm 的催化裂化(FCC)汽油或焦化汽油脱硫至 120ppm 以下。但这一工艺过程中使用的脱硫吸附剂的吸附容量较低，因而再生频繁；脱硫深度低，很难将硫含量脱至 10ppmw 以下。这极大地限制了这一技术在超低硫汽油生产中的工业应用。

[0007] 美国专利 USP6531053、USP6346190、USP6056871、USP6184176、USP6254766 等公开了一种汽油反应-吸附脱硫方法，开发了一种 S-Zorb 工艺，它能将含硫量为 775ppm 的 FCC 汽油脱硫至 10ppm 以下，而辛烷值损失为 1–2 个单位。但该过程操作条件苛刻，仍需较高温度和一定氢分压(370~410° C，压力为 7.1~21.2kg/cm<sup>2</sup>)下进行，因而操作费用高。另外，由于该专利使用的吸附剂吸附硫容量低，因而吸附剂再生频繁，为了实现连续化生产，该专利使用了流化床工艺。在流化床工艺中，由于吸附剂颗粒与反应器壁碰撞严重，而含氧化锌的吸附剂强度较低，因而吸附剂损耗严重，操作成本高；且在硫和烯烃含量高时(当烯烃含量大于 20w%)，辛烷值损失超过 2 个单位。

[0008] Yang 等人(Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(13):3103.)考察了模型噻吩和苯在 Cu<sup>+</sup>/Y 及 Ag<sup>+</sup>/Y 吸附剂上的吸附行为。与 NaY 相比，Cu<sup>+</sup>/Y 和 Ag<sup>+</sup>/Y 在较低的压力下对噻吩和苯均有较大的吸附容量和吸附选择性。分子轨道计算表明，吸附模式为  $\pi$  络合作用，作用强度为噻吩 > 苯，Cu<sup>+</sup> > Ag<sup>+</sup>。据作者报道，该类以  $\pi$  络合作用为基础的吸附剂应用于真实汽油脱硫中，表现一定的脱硫效果。在常温、常压下，使用 Cu<sup>+</sup>/Y 为吸附剂，对硫含量为 335ppm 的汽油进行脱硫，每克吸附剂可产生 14.7mL 的无硫汽油；当使用活性炭做防护层时，每克吸附剂可产生的无硫汽油进一步提高到 19.6mL。这说明该吸附剂的吸附硫容量仍不能满足工业应用的要求；另一方面，由于一价铜离子很不稳定，容易发生歧化反应，生成更加稳定的

二价铜离子和金属铜,因而这也大大限制了它的工业应用。

[0009] 综上所述,在现有的文献或专利中,汽油超深度脱硫(硫含量低于 10ppmw) 技术还存在如下一些不足之处:1、选择加氢脱硫工艺路线长,能耗高,辛烷值损失大,操作费用高;2、在选择加氢脱硫中,碱洗脱硫醇工艺还产生了大量碱渣等环境问题;3、选择吸附脱硫使用的吸附剂对硫化物的吸附选择性和吸附容量较低,难以实现工业化;4、在流化床临氢反应-吸附脱硫中,操作条件苛刻,能耗高,吸附剂损失严重,操作费用高。特别是当烯烃含量高时,导致的辛烷值损失超过 2 个单位;5、在流化床临氢反应-吸附脱硫中,吸附剂硫容量低,吸附剂再生频繁,能耗高,操作费用高。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种 FCC 汽油超深度脱硫组合方法,特别是硫含量 200-1000ppmw,优选 200-350ppmw,最好 200-250ppmw 的全馏分 FCC 汽油超深度脱硫组合方法。通过该组合方法可以将硫含量 200-1000ppmw,优选 200-350ppmw,最好 200-250ppmw 的全馏分 FCC 汽油中的硫脱至 10ppm 以下,而辛烷值损失低于 1.5 个单位,液体收率大于 99.8%。

[0011] 本发明的组合方法是一种将全馏分 FCC 汽油脱二烯烃、脱二烯烃物料分馏成轻汽油馏分和重汽油馏分、重汽油馏分经选择加氢脱硫、经选择加氢脱硫的重汽油馏分再与分馏得到的轻汽油馏分混合通过吸附超深度脱硫固定床反应器进行串联的组合方法。为保证脱硫吸附剂长时间稳定运行,本发明的脱硫方法特别适合于硫含量 200-250ppmw 的全馏分 FCC 汽油的超深度脱硫。

[0012] 在本发明的组合方法中,脱二烯烃固定床反应器最上端装填颗粒较大的惰性瓷球,第二层装填保护剂 1,第三层装填保护剂 2,第四层装填脱二烯烃催化剂,在脱二烯烃催化剂的下面装填惰性瓷球。脱二烯烃反应器上端设有汽油和氢气的原料入口,下端设有产物出口。其中,保护剂 1、保护剂 2 和脱二烯烃催化剂采用级配装填技术,这种级配装填技术包括如下几个方面,(1)、剂的颗粒大小。保护剂 1 颗粒最大、保护剂 2 次之、脱二烯烃催化剂最小。(2)、剂的加氢活性大小。保护剂 1、保护剂 2 以及脱二烯烃催化剂都含有硫化物加氢活性组分。其加氢活性顺序是脱二烯烃催化剂>保护剂 2>保护剂 1。(3)、剂的堆比重大小顺序是脱二烯烃催化剂>保护剂 2>保护剂 1。(4)、剂的孔容大小顺序是保护剂 1>保护剂 2>脱二烯烃催化剂。

[0013] 保护剂 1、保护剂 2 通常含有至少一种 VIII 族金属(最好选自镍、钴)、至少一种 VIB 金属(最好选自钼、钨)、至少一种 IA 族金属(最好选自 K),这些金属负载到具有特定孔结构的载体上。其中保护剂 1 具有如下技术特征:以氧化物计并以催化剂为基准,VIII 族金属的含量为 0.5-1.5wt%,VIB 金属的含量为 2-3wt%,IA 族金属的含量为 0.1-0.5wt%,余量为载体。保护剂 1 的孔容为 0.92-1.2mL/g,其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 15%以上,20-100nm 的孔的孔容占总孔容的 70%以上,小于 20nm 的孔的孔容占总孔容的 15%以下。保护剂 2 具有如下技术特征:以氧化物计并以催化剂为基准,VIII 族金属的含量为 1.8-3.5wt%,VIB 金属的含量为 3.5-5.5wt%,IA 族金属的含量为 0.55-0.95wt%,余量为载体。保护剂 2 的孔容为 0.70-0.90mL/g,其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 10%以上,20-100nm 的孔的孔容占总孔容的 60%以上,小于 20nm 的孔的孔容占总孔容的 30%以下。

[0014] 脱二烯烃催化剂至少含有一种VIII族金属,一种+3价金属,一种IA族金属,一种IVB族金属,一种IIB族金属、两种VIB族金属以及平衡量的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成的混合金属氧化物,其特征在于,以氧化物计并以催化剂为基准,该催化剂中含有10-40重量%的VIII族金属、5-30重量%的+3价金属、0.1-8重量%的IA族金属、0.1-8重量%的IVB族金属、0.1-30重量%的IIB族金属、5-50重量%的两种VIB族金属和平衡量的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;该催化剂的比表面积大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容大于 $0.4\text{ml}/\text{g}$ 。

[0015] 保护剂1、保护剂2以及脱二烯烃催化剂在进行脱二烯烃反应之前需要进行硫化处理,使其转化为具有加氢功能的硫化物活性相。硫化可以在脱二烯烃反应器内进行,也可以在脱二烯烃反应器外进行。这些硫化方法是本研究领域所熟知的。例如器内硫化常用的方法:使用含1-5wt% (常采用2wt%)二硫化碳的直馏汽油作为硫化油对催化剂(保护剂1、保护剂2以及脱二烯烃催化剂)进行预硫化,具体硫化条件是氢分压1.6-4.0MPa,温度 $250\text{-}400^\circ\text{C}$ ,液时空速 $2.0\text{-}4.0\text{h}^{-1}$ ,氢油体积比 $100\text{-}500\text{NL}/\text{L}$ ,硫化时间30-70小时。器外预硫化常用的方法:将焙烧后的催化剂氧化物前体浸渍含有硫的有机物或无机物,通常浸渍液中含有的硫的摩尔数是催化剂中所有活性金属完全硫化的理论值的1.0-1.8倍。负载有含硫有机物或含硫无机物的催化剂经烘干后装入反应器,在进行加氢反应之前要在氢气中处理10-30小时,处理温度为 $200\text{-}360^\circ\text{C}$ ,压力0.1-2.0MPa,氢气空速为 $360\text{-}1000\text{NLH}_2/\text{L}$ 催化剂·小时。

[0016] 保护剂1、保护剂2以及脱二烯烃催化剂经硫化后进全馏分FCC原料油和氢气进行加氢脱二烯烃反应。具体反应条件是反应温度 $50\text{-}220^\circ\text{C}$ ,优选为 $60\text{-}210^\circ\text{C}$ ;氢分压0.6-2.0MPa,优选为0.8-1.8;氢油体积比 $10\text{-}150\text{NL}/\text{L}$ ,优选为 $20\text{-}100\text{NL}/\text{L}$ ;液时空速 $1.0\text{-}4.0\text{h}^{-1}$ ,优选为 $1.5\text{-}3.5\text{h}^{-1}$ 。为了保证脱二烯烃和选择加氢脱硫以及吸附超深度脱硫串联组合工艺的长期稳定运行,进选择加氢脱硫反应器前,二烯烃含量必须脱至二烯值为 $0.2\text{g I}_2/100\text{g}$ 油以下。否则,高含量的二烯烃容易在脱硫反应器前端的换热器中发生聚合反应而结焦,堵塞换热器管道。

[0017] 保护剂1 保护剂2、脱二烯烃催化剂于脱二烯烃反应器中装填高度比通常为1-2:1-2:2-8。

[0018] 二烯烃的含量用二烯值来表示,二烯值的测定方法:采用马来酸酐法测定FCC汽油中的二烯值。具体步骤如下:(1)、用分析天平准确称量 $10.00\text{g}$ 的油样放入烧瓶中,加 $20\text{mL}$ 顺丁烯二酸酐甲苯溶液(顺丁烯二酸酐甲苯溶液配制后必须静置过夜,过滤后方可使用),再加 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 碘甲苯溶液 $0.5\text{mL}$ ,摇匀。(2)、然后将磨口烧瓶装至回流冷凝管上,在 $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴里加热回流3小时,然后将溶液冷却至室温,从冷凝管上端加水 $5\text{mL}$ ,继续升温回流 $15\text{min}$ ,冷却后分别用 $5\text{mLMTBE}$ 、 $20\text{mL}$ 水分数次冲洗冷凝管。(3)、将磨口烧瓶从冷凝管上拆下,小心地将磨口三角烧瓶内溶液转移到分液漏斗中(试验过程中必须保证分液漏斗的密封性,以防漏液,影响结果准确度),先用 $20\text{mL MTBE}$ ,再用 $25\text{mL}$ 水分别分三次洗涤磨口烧瓶内壁,洗液倒入分液漏斗中。(4)、振荡分液漏斗 $4 \sim 5$ 分钟,静止分层,将水层放入磨口三角烧瓶内,油层再分三次分别加入 $25\text{mL}$ 、 $10\text{mL}$ 、 $10\text{mL}$ 水振荡抽提,并将水层合并于磨口三角烧瓶中。(5)、在磨口三角烧瓶中滴加酚酞指示剂 $1 \sim 2$ 滴,用 $\text{NaOH}$ 标准滴定溶液滴定至溶液呈淡红色为终点,记下消耗 $\text{NaOH}$ 标准滴定溶液的体积。(6)、取甲苯 $10.00\text{g}$ 代替试样按上述操作条件做空白试验。(7)、平行做样,监测分析结果平行性。(8)、结果计算:



二烯值(单位为  $\text{g I}_2/100\text{g 油}$ )按下式计算:

[0019] 二烯值 =  $(B-A) (M) (12.69) / W$

[0020] 式中:

[0021] A= 样品消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

[0022] B= 空白溶液消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL)

[0023] M= 氢氧化钠溶液的摩尔浓度,单位为摩尔/升(mol/L);

[0024] W= 试样质量(g)

[0025] 经脱二烯烃的全馏分 FCC 汽油再分馏成轻汽油馏分和重汽油馏分,重馏分汽油和循环氢混合,经换热器换热后进入选择加氢脱硫固定床反应器中。在反应器的最上端填颗粒较大的惰性瓷球,接下来装填选择加氢脱硫催化剂,催化剂下端装填颗粒较大的惰性瓷球。本发明专利所使用的选择加氢脱硫催化剂含有至少一种 VIII 族金属(最好选自镍、钴)、至少一种 VIB 金属(最好选自钼、钨)、至少一种 IA 族金属(最好选自 K)、至少一种 IIB 族金属(最好选自 Mg),这些金属负载到具有特定孔结构的载体上。所述的选择加氢脱硫催化剂具有如下特征:以氧化物计并以催化剂为基准, VIII 族金属的含量为 0.5-5.0wt%, VIB 金属的含量为 5-20wt%, IA 族金属的含量为 0.5-4.5wt%, IIA 族金属的含量为 0.5-6.5wt%, 余量为载体;孔容为 0.5-1.2mL/g,其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 10% 以上, 5-100nm 的孔的孔容占总孔容的 85% 以上,小于 5nm 的孔的孔容占总孔容的 5% 以下。所述的选择加氢脱硫催化剂在进行加氢脱硫反应之前需要进行硫化处理,使其转化为具有加氢脱硫功能的硫化物活性相。该选择加氢脱硫催化剂至少可以将 70% 以上的硫脱除掉,或者说可以将硫含量低于 1000ppmw,优选 350ppmw,最好 250ppmw 的重馏分汽油中的硫脱至 100ppm 以下。

[0026] 经选择加氢脱硫的重馏分汽油,经气液分离器分离后,再通过气提塔将溶解到其中的硫化氢降至 1ppmw 以下,这样就得到了硫含量低于 100ppmw 的重馏分汽油。这种脱硫后的重馏分汽油与从分馏塔出来的轻汽油馏分以及新氢混合经换热器换热后进入吸附超深度脱硫固定床反应器中。吸附超深度脱硫固定床反应器最上端装填颗粒较大的惰性瓷球,接下来装填吸附剂,吸附剂下端装填颗粒较大的惰性瓷球。

[0027] 本发明专利所使用的吸附剂的技术特征已在中国科学院大连化学物理研究所的前期工作中做了详细描述,比如 CN101450302B 详细描述了一种碳四烯烃脱硫吸附剂及制法和应用,该吸附剂也可以用于本发明专利的 FCC 汽油的超深度脱硫组合方法之中。该脱硫吸附剂由选自具有活化含硫分子的还原态 VIII 族非贵金属、还原态 IB 族过渡金属、IIB 族过渡金属氧化物和以氧化铝为主要成分的黏合剂组成。其中, VIII 族非贵金属占总脱硫吸附剂总质量的 1-30%, IB 族金属占脱硫吸附剂总质量的 1-40%, IIB 族过渡金属氧化物(选自 ZnO)占脱硫吸附剂总质量的 10-70%,黏合剂占脱硫吸附剂总质量的 10-50%。吸附剂在进行吸附脱硫之前要在氢气中活化处理 20-30 小时,活化温度 250-400°C,压力 0.1-2.0MPa,氢气空速为 360-1000NL  $\text{H}_2/\text{L 催化剂} \cdot \text{小时}$ 。吸附脱硫操作条件是氢油体积比为 10-150NL/L,优选为 20-100NL/L;氢分压 0.6-2.0MPa,优选为 0.8-1.8;吸附温度为 200-380°C;液时空速 1.0-4.0h<sup>-1</sup>,优选为 1.5-3.5h<sup>-1</sup>。

[0028] 与公知技术相比,本发明具有如下优点:

[0029] (1) 吸附剂对硫化物吸附选择性和吸附容量高;

[0030] (2) 在临氢吸附中, 烯烃损失小, 辛烷值损失小于 1.5 个单位;

[0031] (3) 脱二烯烃保护剂和催化剂活性高, 可以在较低的温度下操作, 可以保证装置的长期稳定运行;

[0032] (4) 采用固定床吸附脱硫装置, 吸附剂无损失, 液体收率达到 99.8% 以上, 降低了操作费用。

[0033] (5) 在相同的脱硫深度的情况下, 全馏分 FCC 汽油脱二烯烃和选择加氢脱硫及吸附脱硫串联组合方法, 装置投资费用和操作费用低于加氢脱硫和 S-Zorb 工艺及选择加氢脱硫工艺 10% 以上。

## 附图说明

[0034] 图 1 是本发明组合工艺的简化工艺流程图。氢气经第一管线 1 和全馏分 FCC 原料油经第二管线 2 一同进入第一混合器 3 混合后再经过第一换热器 4 换热, 经换热的氢气和全馏分 FCC 原料油混合物料经第三管线 5 进入脱二烯烃反应器 6, 脱二烯烃反应器 6 中从上到下依次装填有第一填料 7、保护剂 1 (图 1 中标记为 8)、保护剂 2 (图 1 中标记为 9)、脱二烯烃催化剂 (图 1 中标记为 10)、第二填料 11。脱二烯烃的物料经第四管线 12 进入第一气液分离器 13, 气体经第五管线 14 进入新氢系统, 液体经第六管线 15 进入分馏塔 16, 轻汽油馏分经第七管线 18 进入吸附脱硫反应器 41, 重汽油馏分经第八管线 17 与第九管线 20 来的循环氢经第二混合器 19 混合后, 再经第二换热器 21 换热后, 再经第十管线 22 进入选择加氢脱硫反应器 23, 选择加氢脱硫反应器 23 中从上到下依次装填有第三填料 24、催化剂 25、第四填料 26, 经选择加氢脱硫的物料经第十一管线 27 进入第二气液分离器 28, 气体经第十二管线 29 进入碱吸收罐 30 吸收硫化氢, 脱硫化氢的氢气经第十三管线 31 进入氢循环系统; 从第二气液分离器 28 出来的液体经第十四管线 32 进入气提罐 33 中将溶解在液体物料中的硫化氢提除去, 氢气和硫化氢的混合气体经第十五管线 34 进入循环氢系统, 经气提后的液体物料经第十六管线 35 与经由第十七管线 37 来的新氢以及第七管线 18 来的轻汽油馏分在第三混合器 36 中混合后再经第十八管线 38, 经第三换热器 39 换热后再经第十九管线 40 进入吸附脱硫反应器 41, 吸附脱硫反应器 41 中从上到下一次装填有第五填料 42、吸附剂 43、第六填料 44, 再经第二十管线 45 进入第三气液分离器 46, 最后经第二十一管线 47 得到硫含量低于 10ppmw, 辛烷值损失低于 1.5 个单位, 液体收率大于 99.8% 的超低硫汽油。

## 具体实施方式

[0035] 在本发明的组合方法中, 脱二烯烃固定床反应器最上端装填颗粒较大的惰性瓷球, 第二层装填保护剂 1, 第三层装填保护剂 2, 第四层装填脱二烯烃催化剂, 在脱二烯烃催化剂的下面装填惰性瓷球。脱二烯烃反应器上端设有汽油和氢气的原料入口, 下端设有产物出口。其中, 保护剂 1、保护剂 2 和脱二烯烃催化剂采用级配装填技术, 这种级配装填技术包括如下几个方面, (1)、剂的颗粒大小。保护剂 1 颗粒最大、保护剂 2 次之、脱二烯烃催化剂最小。(2)、剂的加氢活性大小。保护剂 1、保护剂 2 以及脱二烯烃催化剂都含有金属硫化物加氢活性组分。其加氢活性顺序是脱二烯烃催化剂 > 保护剂 2 > 保护剂 1。(3)、剂的堆比重大小顺序是脱二烯烃催化剂 > 保护剂 2 > 保护剂 1。(4)、剂的孔容大小顺序是保护剂 1 > 保护剂 2 > 脱二烯烃催化剂。

[0036] 保护剂 1、保护剂 2 通常含有至少一种 VIII 族金属(最好选自镍、钴)、至少一种 VIB 金属(最好选自钼、钨)、至少一种 IA 族金属(最好选自 K),这些金属负载到载体上。其中保护剂 1 具有如下技术特征:以氧化物计并以催化剂重量为基准, VIII 族金属的含量为 0.5-1.5wt%, VIB 金属的含量为 2-3wt%, IA 族金属的含量为 0.1-0.5wt%, 余量为载体。保护剂 1 的孔容为 0.92-1.2mL/g, 其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 15% 以上, 20-100nm 的孔的孔容占总孔容的 70% 以上, 小于 20nm 的孔的孔容占总孔容的 15% 以下。保护剂 2 具有如下技术特征:以氧化物计并以催化剂重量为基准, VIII 族金属的含量为 1.8-3.5wt%, VIB 金属的含量为 3.5-5.5wt%, IA 族金属的含量为 0.55-0.95wt%, 余量为载体。保护剂 2 的孔容为 0.70-0.90mL/g, 其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 10% 以上, 20-100nm 的孔的孔容占总孔容的 60% 以上, 小于 20nm 的孔的孔容占总孔容的 30% 以下。

[0037] 脱二烯烃催化剂至少含有一种 VIII 族金属, 一种 +3 价金属, 一种 IA 族金属, 一种 IVB 族金属, 一种 IIB 族金属, 两种 VI B 族金属以及平衡量的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成的混合金属氧化物, 其特征在于, 以氧化物计并以催化剂重量为基准, 该催化剂中含有 10-40 重量% 的 VIII 族金属、5-30 重量% 的 +3 价金属、0.1-8 重量% 的 IA 族金属、0.1-8 重量% 的 IVB 族金属、0.1-30 重量% 的 IIB 族金属、5-50 重量% 的两种 VI B 族金属, 两种 VIB 族金属的摩尔比例为 3:1-1:3, 10-30 重量%  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{SiO}_2$  占总重量的 90-99% ;

[0038] 该催化剂的比表面积 150-300m<sup>2</sup>/g, 孔容 0.4-0.8ml/g。

[0039] 保护剂 1、保护剂 2 以及脱二烯烃催化剂在进行脱二烯烃反应之前需要进行硫化处理, 使其转化为具有加氢功能的金属硫化物活性相。硫化可以在脱二烯烃反应器内进行, 也可以在脱二烯烃反应器外进行。这些硫化方法是本研究领域所熟知的。例如器内硫化常用的方法: 使用含 1-5wt% (常采用 2wt%) 二硫化碳的直馏汽油作为硫化油对催化剂(保护剂 1、保护剂 2 以及脱二烯烃催化剂)进行预硫化, 具体硫化条件是氢分压 1.6-4.0MPa, 温度 250-400° C, 液时空速 2.0-4.0h<sup>-1</sup>, 氢油体积比 100-500NL/L, 硫化时间 30-70 小时。器外预硫化常用的方法: 将焙烧后的催化剂氧化物前体浸渍含有硫的有机物或无机物, 通常浸渍液中含有的硫的摩尔数是催化剂中所有活性金属完全硫化的理论值的 1.0-1.8 倍。负载有含硫有机物或含硫无机物的催化剂经烘干后装入反应器, 在进行加氢反应之前要在氢气中处理 10-30 小时, 处理温度为 200-360° C, 压力 0.1-2.0MPa, 氢气空速为 360-1000NL H<sub>2</sub>/L 催化剂·小时。

[0040] 保护剂 1、保护剂 2 以及脱二烯烃催化剂经硫化后进全馏分 FCC 原料油和氢气进行加氢脱二烯烃反应。具体反应条件是反应温度 50-220° C, 优选为 60-210° C; 氢分压 0.6-2.0MPa, 优选为 0.8-1.8; 氢油体积比 10-150NL/L, 优选为 20-100NL/L; 液时空速 1.0-4.0h<sup>-1</sup>, 优选为 1.5-3.5h<sup>-1</sup>。为了保证脱二烯烃和选择加氢脱硫以及吸附超深度脱硫串联组合方法的长期稳定运行, 进选择加氢脱硫反应器前, 二烯烃含量必须脱至二烯值为 0.2g I<sub>2</sub>/100g 油以下。否则, 高含量的二烯烃容易在脱硫反应器前端的换热器中发生聚合反应而结焦, 堵塞换热器管道。

[0041] 保护剂 1 保护剂 2、脱二烯烃催化剂于脱二烯烃反应器中装填高度比通常为 1-2:1-2:2-8。

[0042] 二烯烃的含量用二烯值来表示, 二烯值的测定方法: 采用马来酸酐法测定 FCC 汽油中的二烯值。具体步骤如下: (1)、用分析天平准确称量 10.00g 的油样放入烧瓶中, 加

20mL 顺丁烯二酸酐甲苯溶液(顺丁烯二酸酐甲苯溶液配制后必须静置过夜,过滤后方可使用),再加 0.1mol/L 碘甲苯溶液 0.5mL,摇匀。(2)、然后将磨口烧瓶装至回流冷凝管上,在  $110^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  水浴里加热回流 3 小时,然后将溶液冷却至室温,从冷凝管上端加水 5mL,继续升温回流 15min,冷却后分别用 5mL MTBE、20mL 水分数次冲洗冷凝管。(3)、将磨口烧瓶从冷凝管上拆下,小心地将磨口三角烧瓶内溶液转移到分液漏斗中(试验过程中必须保证分液漏斗的密封性,以防漏液,影响结果准确度),先用 20mL MTBE,再用 25mL 水分别分三次洗涤磨口烧瓶内壁,洗液倒入分液漏斗中。(4)、振荡分液漏斗 4 ~ 5 分钟,静止分层,将水层放入磨口三角烧瓶内,油层再分三次分别加入 25mL、10mL、10mL 水振荡抽提,并将水层合并于磨口三角烧瓶中。(5)、在磨口三角烧瓶中滴加酚酞指示剂 1 ~ 2 滴,用 NaOH 标准滴定溶液滴定至溶液呈淡红色为终点,记下消耗 NaOH 标准滴定溶液的体积。(6)、取甲苯 10.00g 代替试样按上述操作条件做空白试验。(7)、平行做样,监测分析结果平行性。(8)、结果计算:二烯值(单位为  $\text{g I}_2/100\text{g 油}$ )按下式计算:

$$[0043] \quad \text{二烯值} = (B-A) (M) (12.69) / W$$

[0044] 式中:

[0045] A= 样品消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

[0046] B= 空白溶液消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL)

[0047] M= 氢氧化钠溶液的摩尔浓度,单位为摩尔 / 升 (mol/L);

[0048] W= 试样质量(g)

[0049] 经脱二烯烃的全馏分 FCC 汽油再分馏成轻汽油馏分和重汽油馏分(轻汽油馏分是指沸点低于  $100^{\circ}\text{C}$  馏分,重汽油馏分是指沸点高于  $100^{\circ}\text{C}$  馏分)。重馏分汽油和循环氢混合,经换热器换热后进入选择加氢脱硫固定床反应器中。在反应器的最上端填颗粒较大的惰性瓷球,接下来装填选择加氢脱硫催化剂,催化剂下端装填颗粒较大的惰性瓷球。本发明专利所使用的选择加氢脱硫催化剂含有至少一种 VIII 族金属(最好选自镍、钴)、至少一种 VIB 金属(最好选自钼、钨)、至少一种 IA 族金属(最好选自 K)、至少一种 IIB 族金属(最好选自 Mg),这些金属负载到具有特定孔结构的载体上。所述的选择加氢脱硫催化剂具有如下特征:以氧化物计并以催化剂为基准,VIII 族金属的含量为 0.5-5.0wt%,VIB 金属的含量为 5-20wt%,IA 族金属的含量为 0.5-4.5wt%,IIB 族金属的含量为 0.5-6.5wt%,余量为载体;孔容为 0.5-1.2mL/g,其中孔径大于 100nm 的孔的孔容占总孔容的 10% 以上,5-100nm 的孔的孔容占总孔容的 85% 以上,小于 5nm 的孔的孔容占总孔容的 5% 以下。所述的选择加氢脱硫催化剂在进行加氢脱硫反应之前需要进行硫化处理,使其转化为具有加氢脱硫功能的硫化物活性相。该选择加氢脱硫催化剂至少可以将 70% 以上的硫脱除掉,或者说可以将硫含量低于 1000ppmw,优选 350ppmw,最好 250ppmw 的重馏分汽油中的硫脱至 100ppm 以下。

[0050] 经选择加氢脱硫的重馏分汽油,经气液分离器分离后,再通过气提塔将溶解到其中的硫化氢降至 1ppmw 以下,这样就得到了硫含量低于 100ppmw 的重馏分汽油。这种脱硫后的重馏分汽油与从分馏塔出来的轻汽油馏分以及新氢混合经换热器换热后进入吸附超深度脱硫固定床反应器中。吸附超深度脱硫固定床反应器最上端装填颗粒较大的惰性瓷球,接下来装填吸附剂,吸附剂下端装填颗粒较大的惰性瓷球。本发明专利所使用的吸附剂的技术特征已在中国科学院大连化学物理研究所的前期工作中做了详细描述,比如 CN101450302B 详细描述了一种碳四烯烃脱硫吸附剂及制法和应用,该吸附剂也可以用于本

发明专利的 FCC 汽油的超深度脱硫组合方法之中。该脱硫吸附剂由选自具有活化含硫分子的还原态 VIII 族非贵金属、还原态 IB 族过渡金属、IIB 族过渡金属氧化物和以氧化铝为主要成分的黏合剂组成。其中, VIII 族非贵金属占总脱硫吸附剂总质量的 1-30%, IB 族金属占脱硫吸附剂总质量的 1-40%, IIB 族过渡金属氧化物(选自 ZnO) 占脱硫吸附剂总质量的 10-70%, 黏合剂占脱硫吸附剂总质量的 10-50%。吸附剂在进行吸附脱硫之前要在氢气中活化处理 20-30 小时, 活化温度 250-400° C, 压力 0.1-2.0MPa, 氢气空速为 360-1000NL H<sub>2</sub>/L 催化剂·小时。吸附脱硫操作条件是氢油体积比为 10-150NL/L, 优选为 20-100NL/L; 氢分压 0.6-2.0MPa, 优选为 0.8-1.8; 吸附温度为 200-380° C; 液时空速 1.0-4.0h<sup>-1</sup>, 优选为 1.5-3.5h<sup>-1</sup>。

[0051] 图 1 是本发明组合工艺的简化工艺流程图。氢气经第一管线 1 和全馏分 FCC 原料油经第二管线 2 一同进入第一混合器 3 混合后再经过第一换热器 4 换热, 经换热的氢气和全馏分 FCC 原料油混合物料经第三管线 5 进入脱二烯烃反应器 6, 脱二烯烃反应器 6 中从上到下依次装填有第一填料 7、保护剂 1 (图 1 中标记为 8)、保护剂 2 (图 1 中标记为 9)、脱二烯烃催化剂(图 1 中标记为 10)、第二填料 11。脱二烯烃的物料经第四管线 12 进入第一气液分离器 13, 气体经第五管线 14 进入新氢系统, 液体经第六管线 15 进入分馏塔 16, 轻汽油馏分经第七管线 18 进入吸附脱硫反应器 41, 重汽油馏分经第八管线 17 与第九管线 20 来的循环氢经第二混合器 19 混合后, 再经第二换热器 21 换热后, 再经第十管线 22 进入选择加氢脱硫反应器 23, 选择加氢脱硫反应器 23 中从上到下依次装填有第三填料 24、催化剂 25、第四填料 26, 经选择加氢脱硫的重汽油馏分经第十一管线 27 进入第二气液分离器 28, 气体经第十二管线 29 进入碱吸收罐 30 吸收硫化氢, 脱硫化氢的氢气经第十三管线 31 进入氢循环系统; 从第二气液分离器 28 出来的重汽油馏分经第十四管线 32 进入气提罐 33 中将溶解在液体物料中的硫化氢气提除去, 氢气和硫化氢的混合气体经第十五管线 34 进入循环氢系统, 经气提后的重汽油馏分经第十六管线 35 与经由第十七管线 37 来的新氢以及第七管线 18 来的轻汽油馏分在第三混合器 36 中混合后再经第十八管线 38, 经第三换热器 39 换热后再经第十九管线 40 进入吸附脱硫反应器 41, 吸附脱硫反应器 41 中从上到下一次装填有第五填料 42、吸附剂 43、第六填料 44, 再经第二十管线 45 进入第三气液分离器 46, 最后经第二十一管线 47 得到硫含量低于 10ppmw, 辛烷值损失低于 1.5 个单位, 液体收率大于 99.8% 的超低硫汽油。

[0052] 脱二烯烃反应器上端设有汽油和氢气的原料入口, 下端设有产物出口; 加氢脱硫反应器和吸附脱硫反应器上端设有原料入口, 下端设有产物出口;

[0053] 保护剂 1、保护剂 2 采用等体积浸渍法制备, 具体步骤如下:

[0054] 1、保护剂 1 的制备: 用含氢氧化钾 0.44 克的溶液 116 毫升浸渍 100 克氧化铝载体, 经 120 度烘干、450 度焙烧后, 再浸渍含硝酸镍 5.95 克和 3.72 克钼酸铵的共浸渍溶液 85 毫升, 经 120 度烘干、450 度焙烧即得到保护剂 1, 其组成为 1.43wt%NiO-2.86wt%-0.30wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。下列实施例 1- 实施例 8 中所使用的保护剂 1 的制备方法完全相同, 只是各组分含量不同。

[0055] 2、保护剂 2 的制备: 用含氢氧化钾 0.92 克的溶液 100 毫升浸渍 100 克氧化铝载体, 经 120 度烘干、450 度焙烧后, 再浸渍含硝酸镍 11.90 克和 7.44 克钼酸铵的共浸渍溶液 70 毫升, 经 120 度烘干、450 度焙烧即得到保护剂 2, 其组成为 2.73wt%NiO-5.48wt%-0.60wt%/

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。下列实施例 1- 实施例 8 中所使用的保护剂 2 的制备方法完全相同,只是各组分含量不同。

[0056] 脱二烯烃催化剂的制备方法如下:

[0057] a. 分别称取一定量的硝酸镍、硝酸锌和硝酸铝,其中 Ni<sup>2+</sup>0.1mol, Zn<sup>2+</sup>0.1mol, Al<sup>3+</sup>0.05mol,将他们溶于 200ml 水中形成水溶液,向其中缓慢滴加 K<sup>+</sup>浓度为 0.2mol/L 的 KOH 与 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.1mol/L 的 KOH 和 0.05mol/L 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)的混合溶液,调节 pH=12,并加热至反应温度 80℃,生成绿色混合反应液,在 80℃ 反应温度下回流反应 25 个小时;将反应得到的绿色沉淀过滤;将此催化剂前体加入 200ml 水中,配置成浆液前体;

[0058] b. 分别称取一定量的钼酸铵和偏钨酸铵,其中 Mo<sup>6+</sup>0.01mol, W<sup>6+</sup>0.01mol,将它们溶于 350ml 水中,形成溶液,并将此溶液加热至反应温度,不断搅拌,形成无色透明溶液;随后量取部分自制的浆液前体,其中含 Ni<sup>2+</sup>0.03mol, Zn<sup>2+</sup>0.03mol, Al<sup>3+</sup>0.015mol 将其加热至反应温度 80℃;将此浆液慢慢地加入上述无色透明溶液中,形成绿色反应液,在 80℃ 反应温度,回流反应 5 小时;将反应得到的黄绿色沉淀过滤,并在 120℃ 烘干 12 小时,420° C 焙烧 4 小时得到 NiZnAlKMow 颗粒状棕黑色催化剂前体。

[0059] c. 将 NiZnAlKMow 催化剂前体粉碎,筛分成 160 目的粉体,加入含 Ti 的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物的粘结剂充分混捏,经挤条机挤成 φ2.0 三叶草条形,经 120° C 干燥 12 小时,420° C 焙烧 4 小时形成了具有高分散活性物种的催化剂 NiZnAlKTiMoW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。经 X- 光荧光(XRF) 元素分析,该催化剂的组成为 16.9%NiO, 18.4%ZnO, 10.9%MoO<sub>3</sub>, 17.5%WO<sub>3</sub>, 5.8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.7%TiO<sub>2</sub>, 2.8%K<sub>2</sub>O, 25.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 SiO<sub>2</sub> 占总重量的 96%)。下列实施例 1- 实施例 8 中所使用的脱二烯烃催化剂的制备方法完全相同,只是各组分含量不同。

[0060] 选择加氢脱硫催化剂采用等体积浸渍法制备,具体的制备方法如下:

[0061] 用含硝酸钾 0.94 克和硝酸镁 25.92 克的混合溶液 100 毫升浸渍 100 克氧化铝载体,经 120 度烘干、450 度焙烧后,再浸渍含硝酸钴 9.20 克和 10.34 克钼酸铵的共浸渍溶液 70 毫升,经 120 度烘干、450 度焙烧即得到选择加氢催化剂,其组成为 2.0wt%CoO-7.1wt%MoO<sub>3</sub>-1.5wt%K<sub>2</sub>O-3.5wt%MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。下列实施例 1- 实施例 8 中所使用的保护剂 1 的制备方法完全相同。

[0062] 吸附剂的制备方法:按中国科学院大连化学物理研究所的中国发明专利 CN101450302B 实施例 1 所描述的方法制备。具体步骤如下:(1)称取 1.60 克硝酸镍、3.20 克硝酸铜、0.51 克氧化铝和 7.35 克硝酸锌加入到 200 毫升的蒸馏水中,加入 8.10 克尿素 90 度下充分搅拌 24 小时使得沉淀剂完全水解,经过滤、去离子水洗涤,得到湿滤饼,再于 120 度干燥,得到干燥样;(2)将上述干燥样与 1 克氧化铝干胶充分混合,加入硝酸浓度为 2% 的水溶液 5 毫升充分混捏,制成膏状体,再用挤条机挤成三叶草形,在 120 度干燥过夜,450 度焙烧 4 小时,即得到吸附剂。该吸附剂的组成为 8.6wt%NiO-18.1wt%CuO-41.9wt%ZnO-18.1wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,下列实施例 1- 实施例 8 中所使用的吸附剂的制备方法完全相同,只是各组分含量不同。

[0063] 实施例

[0064] 为了进一步说明本发明,列举以下实施例,但它并不限制各附加权利要求所定义的发明范围。

[0065] 保护剂 1 保护剂 2、脱二烯烃催化剂于脱二烯烃反应器中装填高度比为 1:1:4(可采用装填高度比为 1-2:1-2:2-8)。

[0066] 表 1 表示本发明所用全馏分 FCC 汽油原料的性质。

[0067] 表 1 全馏分 FCC 汽油性质

[0068]

项目	结果	试验方法
密度 (20°C), kg/m <sup>3</sup>	730.3	GB/T1884
流程		GB/T6536
初馏点, °C	34.2	
10%	52.6	
50%	94.7	
90%	179.2	
终馏点, °C	205.1	
残留量, %	1.2	
总硫含量 (ppmw)	268.6	紫外-荧光
二烯值 (gI <sub>2</sub> /100g 油)	1.1	马来酸酐法
烯烃, %	27.8	PONA
辛烷值 (RON)	90.6	ASTM D2699

[0069] 表 2 轻汽油馏分的性质

[0070]

沸程 (°C)	34-100
占全馏分 FCC 汽油的重量百分数 (wt%)	48
密度 (20°C), kg/m <sup>3</sup>	0.668
总硫 (ppmw)	35

[0071]

辛烷值 (RON)	91.7
-----------	------

[0072] 表 3 重汽油馏分的性质

[0073]

沸程 (°C)	100-210
占全馏分 FCC 汽油的重量百分数 (wt%)	52
密度 (20°C), kg/m <sup>3</sup>	0.810
总硫 (ppmw)	689
辛烷值 (RON)	89.4

[0074] 实施例 1

[0075] 如表 1 所述性质的全馏分 FCC 汽油与氢气混合后经换热器换热后进入脱二烯烃反

应器,脱二烯烃反应器中装填有保护剂 1 (1.2%NiO-2.4%MoO<sub>3</sub>-0.28%K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 2.5mL、保护剂 2 (2.8%NiO-5.2%MoO<sub>3</sub>-0.8%K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 2.5mL、脱二烯烃催化剂(16.2%NiO-18.2%ZnO-10.4%MoO<sub>3</sub>-13.5%WO<sub>3</sub>-5.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.4%TiO<sub>2</sub>-3.2%K<sub>2</sub>O/30.9%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 10mL,在油品和氢气进入脱二烯烃反应器前,保护剂和脱二烯烃催化剂要进行器内预硫化。硫化条件是使用含 2wt% 二硫化碳的直馏汽油对催化剂进行预硫化,具体硫化条件是氢分压 1.6MPa,温度 290° C,液时空速 2.0h<sup>-1</sup>,氢油体积比 300,硫化时间 9 小时。硫化完成后进原料和氢气进行加氢脱二烯烃反应。脱二烯烃反应条件是反应温度 80° C,氢分压 1.4MPa,氢油体积比 50NL/L,夜时空速 2.0h<sup>-1</sup>。反应 500 小时后取样分析,发现二烯值从 1.1gI<sub>2</sub>/100g 油降到 0.1 以下。经脱二烯烃后的全馏分 FCC 汽油经分馏塔分成轻汽油馏分(性质见表 2)和重汽油馏分(性质见表 3),重汽油馏分和氢气与计量的循环氢混合后再经换热器换热后进入选择加氢脱硫反应器,在此反应器中的催化剂(2.0wt%CoO-7.1wt%MoO<sub>3</sub>-1.5wt%K<sub>2</sub>O-3.5wt%MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 10mL 已经预硫化,预硫化条件是使用含 2wt% 二硫化碳的直馏汽油对选择加氢脱硫催化剂进行预硫化,具体硫化条件是氢分压 1.6MPa,温度 290° C,液时空速 2.0h<sup>-1</sup>,氢油体积比 300,硫化时间 9 小时。硫化完成后进原料和氢气进行选择加氢脱硫反应。加氢脱硫反应条件是反应温度 280° C,氢分压 2.0MPa,氢油体积比 200NL/L,夜时空速 2.0h<sup>-1</sup>。反应 500 小时后取样分析,发现硫含量从 689ppmw 降到 86.0ppmw,辛烷值为 89.0,辛烷值损失仅为 0.4。经选择加氢脱硫的重汽油馏分和经分馏塔分馏出来的轻汽油馏分以及新氢混合后经换热器换热后进入吸附脱硫反应器。在此吸附脱硫反应器中的吸附剂(13%NiO-3%CuO-65%ZnO-19%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10mL)已预先活化,活化条件是:活化温度 400° C,压力 0.1MPa,氢气空速为 360-1000NL H<sub>2</sub>/L 吸附剂·小时,活化时间 25 小时。吸附脱硫操作条件是:吸附温度 300° C,氢分压 1.0MPa,氢油体积比 25NL/L,夜时空速 2.0h<sup>-1</sup>。反应 500 小时后取样分析,发现,总硫含量已降至 7.6ppmw,而辛烷值从原料油的 90.6 降至 89.2,辛烷值损失仅仅 1.4 个单位;烯烃含量从原料油的 27.8% 降至 23.6%,仅仅下降了 4.2%,液体收率 99.9%。本发明结果表明,采用本发明提供的脱二烯烃与选择加氢脱硫及吸附脱硫组合工艺,不仅可以使硫含量 268.6ppmw 的全馏分 FCC 原料中的硫脱至 10ppmw 以下,而且辛烷值损失小于 1.5 个单位,液体收率大于 99.8%。

#### [0076] 实施例 2

[0077] 使用的保护剂、脱二烯烃催化剂、选择加氢脱硫催化剂以及吸附剂同实施例 1,只是脱二烯烃工艺条件变成反应温度 100° C,氢分压 1.4MPa,氢油体积比 80NL/L,夜时空速 3.0h<sup>-1</sup>。反应 500 小时后取样分析,发现二烯值从 1.1gI<sub>2</sub>/100g 油降到 0.1 以下。选择加氢脱硫工艺条件变成反应温度 280° C,氢分压 1.2MPa,氢油体积比 100NL/L,夜时空速 2.5h<sup>-1</sup>。吸附脱硫工艺条件变为吸附温度 300° C,氢分压 1.4MPa,氢油体积比 50NL/L,夜时空速 3.0h<sup>-1</sup>。反应 500 小时后取样分析,发现,总硫含量已从原料的 268.6ppmw 降至 7.6ppmw,而辛烷值从原料油的 90.6 降至 89.3,辛烷值损失仅仅 1.3 个单位,烯烃含量从原料油的 27.8% 降至 23.8%,仅仅下降了 4.0%,液体收率 99.9%。

#### [0078] 实施例 3

[0079] 除了将实施例 1 中的保护剂 1 换成

[0080] 0.58%NiO-1.4%MoO<sub>3</sub>-0.29%K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和保护剂 2 换成

[0081] 1.20%NiO-2.60%MoO<sub>3</sub>-0.7%K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,其它条件完全相同。反应 500 小时后取样



分析,发现二烯值从 1.1gI<sub>2</sub>/100g 油降到 0.1 以下。总硫含量已从原料的 268.6ppmw 降至 8.4ppmw,而辛烷值从原料油的 90.6 降至 89.2,辛烷值损失仅仅 1.4 个单位,烯烃含量从原料油的 27.8% 降至 23.5%,仅仅下降了 4.3%,液体收率 99.9%。

[0082] 实施例 4

[0083] 除了将实施例中的脱二烯烃催化剂换成 32.3%NiO-15.2%ZnO-5.8%MoO<sub>3</sub>-10.5%WO<sub>3</sub>-10.3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.2%TiO<sub>2</sub>-3.0%K<sub>2</sub>O-20.7%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,其它条件完全相同。反应 500 小时后取样分析,发现二烯值从 1.1gI<sub>2</sub>/100g 油降到 0.1 以下。总硫含量已从原料的 268.6ppmw 降至 6.8ppmw,而辛烷值从原料油的 90.6 降至 89.3,辛烷值损失仅仅 1.3 个单位,烯烃含量从原料油的 27.8% 降至 23.6%,仅仅下降了 4.3%,液体收率 99.9%。

[0084] 实施例 5

[0085] 除了将实施例 1 中的吸附脱硫反应器中的吸附剂换成 8%NiO-6%CuO-66%ZnO-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,其它条件完全相同。反应 500 小时后取样分析,发现二烯值从 1.1gI<sub>2</sub>/100g 油降到 0.1 以下。总硫含量已从原料的 268.6ppmw 降至 8.8ppmw,而辛烷值从原料油的 90.6 降至 89.5,辛烷值损失仅仅 1.1 个单位,烯烃含量从原料油的 27.8% 降至 23.9%,仅仅下降了 3.9%,液体收率 99.9%。

[0086] 实施例 6

[0087] 除了将实施例 1 中的吸附脱硫反应器中的吸附剂换成 12.5%NiO-2.5%CuO-65%ZnO-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,其它条件完全相同。反应 500 小时后取样分析,发现二烯值从 1.1gI<sub>2</sub>/100g 油降到 0.1 以下。总硫含量已从原料的 268.6ppmw 降至 8.8ppmw,而辛烷值从原料油的 90.6 降至 89.3,辛烷值损失仅仅 1.3 个单位,烯烃含量从原料油的 27.8% 降至 23.6%,仅仅下降了 4.2%,液体收率 99.9%。

[0088] 实施例 7

[0089] 除了将实施例 1 中的吸附脱硫反应器中的吸附剂换成 7.5%NiO-2.5%CuO-65%ZnO-25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,其它条件完全相同。反应 500 小时后取样分析,发现二烯值从 1.1gI<sub>2</sub>/100g 油降到 0.1 以下。总硫含量已从原料的 268.6ppmw 降至 9.3ppmw,而辛烷值从原料油的 90.6 降至 89.7,辛烷值损失仅仅 0.9 个单位,烯烃含量从原料油的 27.8% 降至 24.1%,仅仅下降了 3.7%,液体收率 99.9%。

[0090] 实施例 8

[0091] 除了将实施例 1 中的吸附脱硫反应器中的吸附剂换成 25%NiO-2.5%CuO-52.5%ZnO-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,其它条件完全相同。反应 500 小时后取样分析,发现二烯值从 1.1gI<sub>2</sub>/100g 油降到 0.1 以下。总硫含量已从原料的 268.6ppmw 降至 4.3ppmw,而辛烷值从原料油的 90.6 降至 89.2,辛烷值损失仅仅 1.4 个单位,烯烃含量从原料油的 27.8% 降至 23.4%,仅仅下降了 4.4%,液体收率 99.9%。

[0092] 本发明组合方法不仅具有操作条件缓和,省去了选择加氢脱硫工艺中的脱硫醇步骤,耗氢量低,操作费用低,而且在进行超深度脱硫(硫含量低于 10ppmw)的同时,辛烷值损失低(小于 1.5 个单位),液体收率高(大于 99.8%),吸附剂吸附选择性高、流容量大(超过 15%)等优势。

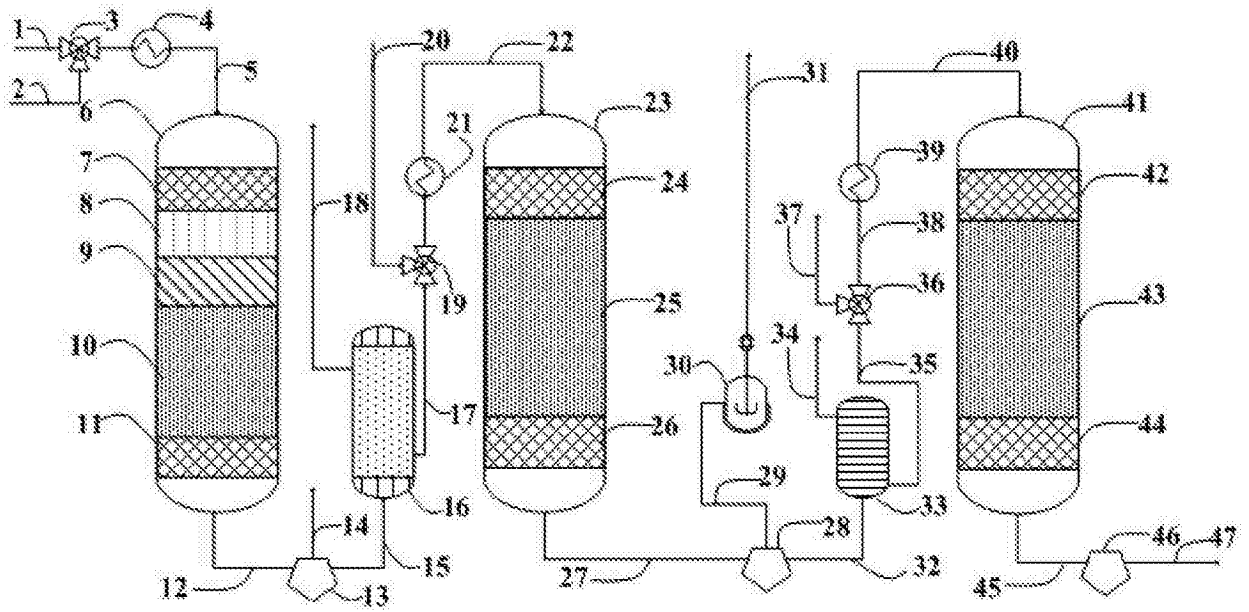


图 1