

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10G 45/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610098955.0

[43] 公开日 2008年1月23日

[11] 公开号 CN 101108983A

[22] 申请日 2006.7.19

[21] 申请号 200610098955.0

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

[72] 发明人 毛俊义 李明丰 张占柱 渠红亮
夏国富 黄涛 褚阳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐舒 庞立志

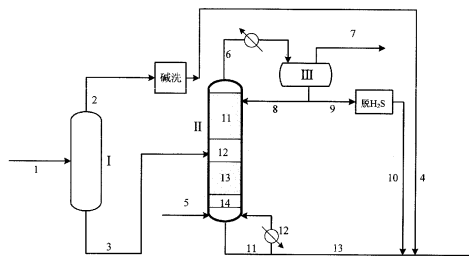
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

一种汽油加氢脱硫方法

[57] 摘要

一种汽油加氢脱硫方法，该方法在催化蒸馏塔中进行，将催化蒸馏塔自上至下分为精馏反应段、分馏段、提馏反应段和提馏段，从分馏段引入预热后的原料，从提馏段下部引入氢气，分馏段分馏出的较轻组分进入精馏反应段，在与加氢脱硫催化剂 A 的接触下与氢气进行加氢脱硫反应，塔顶出料经冷却、分离后得到液体，其中一部分作为塔顶回流返回精馏反应段上部，另一部分作为脱硫产品 1；分馏出的较重组分进入提馏反应段，在与加氢脱硫催化剂 B 的接触下与氢气进行加氢脱硫反应，并经提馏段进一步分离 H_2S 后从塔底再沸器排出，作为脱硫产品 2。采用本发明提供的方法，可以显著提高汽油脱硫率，同时汽油辛烷值损失小。



1、一种汽油加氢脱硫方法，该方法在催化蒸馏塔中进行，其特征在于将催化蒸馏塔自上至下分为精馏反应段、分馏段、提馏反应段和提馏段，从分馏段引入预热后的原料，从提馏段下部引入氢气，分馏段分馏出较轻组分和较重组分，其中较轻组分进入精馏反应段，在与加氢脱硫催化剂 A 的接触下与氢气进行加氢脱硫反应，塔顶出料经冷却、分离后得到液体，其中一部分作为塔顶回流返回精馏反应段上部，另一部分作为脱硫产品 1；较重组分向下进入提馏反应段，在与加氢脱硫催化剂 B 的接触下与氢气进行加氢脱硫反应，并经提馏段进一步分离 H₂S 后从塔底再沸器排出，作为脱硫产品 2。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于先将所述的原料经预分馏塔切割得到轻馏分和重馏分，重馏分再引入催化蒸馏塔分馏段。

3、按照权利要求 2 的方法，其特征在于所述的轻馏分经碱洗精制脱除其中的硫醇，得到脱硫产品 3。

4、按照权利要求 2 的方法，其特征在于所述的预分馏塔的操作压力(绝压)为 0.1~0.3Mpa，塔顶温度为 60~75℃。

5、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的脱硫产品 1 经气提塔脱除其中的硫化氢。

6、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的催化蒸馏塔的精馏反应段、分馏段、提馏反应段和提馏段分别占总床层高度的：50~60%、5~10%、20~30%、5~10%。

7、按照权利要求 1 的方法，其特征在于在分馏段中装填以 Co、Mo、Ni 和 W 中的一种或几种的混合物为活性组分、以多孔氧化铝为载体的催化剂。

8、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的催化剂 A 是含有 VIB 或 VIII 族金属为活性组分，以无定型氧化铝或硅铝为载体的加氢脱硫催化剂。

9、按照权利要求 8 的方法，其特征在于所述的催化剂 A 中钼和/或钴的含量以金属氧化物计占催化剂总重量的 1%~40%，催化剂的比表面积不小于 200 m²/g。

10、按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述的催化剂 A 中钼和/或钴的含量以金属氧化物计占催化剂总重量的 1~25%，还含有 1~7% 的助剂镁、5~60% 的大孔和中孔沸石中的一种或几种。

11、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的催化剂 B 是含有 Co、Ni、Mo、W 中的一种或几种为活性组分，以活性氧化铝为载体的加氢脱硫催化剂。

12、按照权利要求 11 的方法，其特征在于所述的催化剂 B 中含有以金属氧化物计占催化剂总重量的 10~30% 的 W、1.0~7.0% 的 Ni、0.01~1.0% 的 Co 和 0.1~2% 的助剂锌和/或镁。

13、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的精馏反应段的反应温度为 200~290℃，提馏反应段的反应温度为 250~340℃，蒸馏塔操作压力（绝压）为 1~4.0MPa，进料氢油比体积比为 100~400 Nm³/m³，进料液时体积空速为 3~10h⁻¹。

14、按照权利要求 13 的方法，其特征在于所述的精馏反应段的反应温度为 260~280℃，提馏反应段的反应温度为 300~320℃。

15、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的精馏反应段、分馏段和提馏反应段的装填空隙率为 50~80%。

一种汽油加氢脱硫方法

技术领域

本发明涉及一种石油烃类加氢脱硫的方法。更具体地说，是一种脱除汽油特别是催化裂化汽油中硫杂质，同时最大限度减少汽油辛烷值损失的方法。

背景技术

随着汽车工业的快速发展，汽车尾气对环境的污染越来越严重，生产低硫、低烯烃、低芳烃车用燃料已成为人们共同追求的目标。各国纷纷制定新的车用燃料标准，世界燃油规范 II 类、III 类汽油标准要求汽油中硫含量应分别低于 200ppm 和 30ppm。目前，成品汽油的硫含量 90~99% 来自催化裂化汽油；因此，降低催化裂化汽油硫含量是降低成品汽油硫含量的关键所在。

汽油中的硫化物主要分为硫醇类、硫醚类和噻吩类，其中噻吩类硫化物占催化汽油总硫的 70% 以上。硫醇可以通过成熟的碱精制工艺脱除，而噻吩类硫化物则需要通过加氢精制工艺，使噻吩类硫化合物与氢气反应，硫原子被转化为 H_2S 脱除，为了达到较高的脱硫率，必须采用较苛刻的操作条件，但随脱硫率的提高烯烃饱和率相应增加，汽油产品的辛烷值损失很严重。目前国内外致力于开发催化汽油选择性加氢技术，在脱硫的同时，尽量降低汽油辛烷值损失。

催化裂化汽油轻馏分中烯烃含量高而硫化物含量低，重馏分中硫化物含量高，同时烯烃含量较低，因此很多汽油选择性加氢技术通常是将催化汽油馏分切割成轻、重两个馏分或轻、中、重三个馏分，并对不同的馏分的特点分别进行处理。

专利 CN1465668A 公开了一种汽油脱硫方法，该方法将催化汽油切割成轻重馏分，轻馏分经碱精制脱硫醇，重馏分与氢气混合预热后一起进入固定床反应器并流向下流动经过选择性加氢催化剂 (RSDS-1) 床层，进行加氢脱硫反应。但在固定床反应器内，所有物料都必须通过整个催化剂床层，特别是 C_6 、 C_7 烯烃也必须通过高温反应区，不利于提高加氢脱硫反应

的选择性。

US 5779883 公开了一种烃馏分加氢脱硫的催化蒸馏方法，该方法在精馏作用下，蒸馏塔塔内温度从塔顶到塔底依次升高，汽油原料中烯烃含量较高的轻馏分沿轴向向塔顶富集，使其在温度较低的催化蒸馏塔上半部分进行反应，硫含量较高的重馏分沿轴向向塔釜富集，在温度较高的催化蒸馏塔下半部分进行反应。该方法可提高加氢脱硫反应的选择性，减少烯烃饱和。

US 5595654 公开了一种汽油加氢脱硫的催化蒸馏方法，将催化汽油在第一个催化蒸馏塔中切割成轻重组分，同时使轻馏分中的硫醇与二烯反应生成较重的硫化物随塔釜重馏分流出，从而得到脱硫后的轻馏分，切割后的重馏分在第二个催化蒸馏塔里进行加氢脱硫反应，脱除重馏分汽油的大部分硫化物，将脱硫后的轻重馏分混合得到脱硫汽油产品。

与传统固定床工艺相比，催化蒸馏汽油选择性加氢脱硫工艺有效地降低了汽油产品中烯烃的饱和。但全塔装填相同的催化剂而没有考虑烯烃和硫化物沿塔分布的分布规律，不利于进一步提高产品的脱硫率和减少烯烃的饱和。

发明内容

本发明的目的是在已有技术的基础上，针对现有技术的不足，提供一种适合富含烯烃的汽油的加氢脱硫方法，该方法在脱除硫杂质的同时最大限度地减少汽油辛烷值损失。

一种汽油加氢脱硫方法，该方法在催化蒸馏塔中进行，催化蒸馏塔自上至下分为精馏反应段、分馏段、提馏反应段和提馏段，从分馏段引入预热后的原料，从提馏段下部引入氢气，分馏段分馏出较轻组分和较重组分，其中较轻组分进入精馏反应段，在与加氢脱硫催化剂 A 的接触下与氢气进行加氢脱硫反应，塔顶出料经冷却、分离后得到液体，其中一部分作为塔顶回流返回精馏反应段上部，另一部分作为脱硫产品 1；较重组分向下进入提馏反应段，在与加氢脱硫催化剂 B 的接触下与氢气进行加氢脱硫反应，并经提馏段进一步分离 H_2S 后从塔底再沸器排出，作为脱硫产品 2。

本发明提供的方法中，引入催化蒸馏塔的原料可以是全馏分汽油，也可以是分馏后的较重馏分的汽油。优选较重馏分汽油，可以由以下步骤得到：将全馏分汽油原料引入预分馏塔，切割为轻重两个馏分，在轻馏分中，基本不含噻吩类硫化物，轻馏分经碱洗精制脱除其中的硫醇，得到硫含量很低的脱硫产品3；重馏分再引入催化蒸馏塔分馏段。其中，所述的预分馏塔的操作压力（绝压）为0.1~0.3MPa，塔顶温度为60~75℃。

本发明提供的方法中，所述的精馏反应段的反应温度为200~290℃，优选260~280℃；提馏反应段的反应温度为250~340℃，优选300~320℃；蒸馏塔操作压力（绝压）为1~4.0MPa，优选1.5~2.6MPa，进料氢油比体积比为100~400 Nm³/m³，进料液时体积空速为3~10h⁻¹。

本发明提供的方法中，所述的脱硫产品1还可以进一步引入气提塔，经气提脱除其中的H₂S，得到脱除H₂S的脱硫产品4。将产品2、3和4混合后得到脱硫后的汽油产品。

本发明提供的方法中，加氢脱硫反应是在催化蒸馏塔中进行，所述的催化蒸馏塔自上至下分为精馏反应段、分馏段、提馏反应段和提馏段，它们分别占催化蒸馏塔总床层高度的：50~60%：5~10%：20~30%：5~10%。

所说的分馏段占总床层高度的5~10%，主要用于在于对进料进行预分馏，防止进料中较轻的烯烃组分与提馏反应段高温区催化剂接触，发生烯烃饱和反应。分馏段可以装填普通的蒸馏构件，也可以装填选择性加氢催化剂。在加氢脱硫反应条件下，原料中的二烯烃容易快速聚合生成高分子化合物，覆盖催化剂的孔道，造成催化剂失活，降低催化剂寿命。所以分馏段优选装填以Co、Mo、Ni和W中的一种或几种的混合物为活性组分，以多孔氧化铝为载体的选择性加氢催化剂，使二烯烃选择性加氢生成单烯烃，以脱除原料中少量的二烯烃。

所说的精馏反应段占总床层高度的50~60%，经分馏段分馏得到的轻组分中烯烃含量高，烯烃主要是C₇以下的烯烃，如果加氢饱和，辛烷值损失很大；而硫化物含量较低，硫化物主要是噻吩、甲基噻吩和部分乙基噻吩等轻质噻吩，这部分硫化物较易脱除。精馏反应段的温度较低，因此

选择在较低温度下噻吩脱硫活性好、烯烃饱和率低的催化剂进行加氢精制，可以在脱硫的同时尽可能多地保留其中的烯烃组分。这样的催化剂是以无定型氧化铝或硅铝为载体，含有 Co、Mo、Ni 中一种或几种为活性组分的催化剂。优选以金属氧化物计含有 1~40% 的钼和/或钴，比表面不小于 200 m²/g 的催化剂。更优选以金属氧化物计，含有 1~25% 的钼和/或钴，还含有 1~7% 的助剂镁、5~60% 的大孔和中孔沸石中的一种或几种的催化剂。

所说的提馏反应段占总床层高度的 20~30%，分馏段分馏出的较重组分向下进入提馏反应段，该较重组分的硫化物含量很高，且硫化物主要为的乙基噻吩、丙基噻吩、丁基噻吩及苯并噻吩等大分子化合物，需要较苛刻的加氢脱硫反应条件才能脱除。同时这部分重组分烯烃含量低，主要是 C₈ 以上烯烃，即使加氢饱和，辛烷值损失相对较小。重组分辛烷值主要贡献是芳烃，其中的芳烃含量很高。因此提馏反应段要求深度加氢脱硫的同时芳烃饱和少。提馏反应段装填较高温度下活性较高、芳烃饱和少的加氢脱硫催化剂。这样的催化剂是含有 Co、Mo、Ni、W 中的一种或几种为活性组分，以活性氧化铝为载体的选择性脱硫催化剂。优选以金属氧化物计，含有 10~30% 的 W、1.0~7.0% 的 Ni 和 0.01~1.0% 的 Co，及 0.1~2% 的锌或/和镁，及余量的活性氧化铝的催化剂。该催化剂有优异的加氢脱硫性能，同时芳烃加氢饱和很少。

所说的提馏段占总床层高度的 5~10%，设置提馏段的作用是将提馏反应段反应后的物料经进一步气提，脱除其中的 H₂S，保证塔底出料不含 H₂S。

本发明提供的方法中，所述的催化剂形状是三叶草形、圆柱形、球形、拉西环形、扁环形、车轮形或规整催化剂填料。当催化剂为小颗粒尺寸时，催化剂的装填形式是将催化剂捆包装填或者是催化剂与散堆填料混合装填，或者是制备成装填。催化剂在反应段的装填空隙率为 50~80%，优选 60~75%。

本发明提供的方法中，所述的原料是指沸程范围为 20~250℃ 的汽油馏分，特别适于处理烯烃含量高的催化裂化汽油。

本发明提供的方法的优点为：

本发明提供的方法，和催化蒸馏加氢脱硫的方法相比，在催化蒸馏塔进料位置处增加分馏段，并设置精馏反应区和提馏反应区，使烯烃含量低、硫化物含量高的较重汽油馏分与高活性加氢脱硫催化剂接触在较高温度下反应，烯烃含量高、硫化物含量的轻汽油馏分与高选择性加氢脱硫催化剂接触在较低温度下反应，可以显著提高汽油脱硫率，同时汽油辛烷值损失小；当处理 C₆ 以下烯烃含量高的全馏分汽油时，在催化蒸馏塔前增加预分馏塔，并采用碱洗的方法脱除预分馏塔塔顶出料中的硫醇，因此本发明能够灵活处理不同沸程及烯烃、硫化物组成的汽油馏分。

附图说明

附图是本发明提供的加氢脱硫方法的流程示意图，

其中：I - 预分馏塔；II - 催化蒸馏塔；III - 回流罐；1 - 预分馏塔进料管线；2 - 分馏塔塔顶出料管线；3 - 预分馏塔塔底出料管线；4 - 脱硫醇后出料管线；5 - 氢气进料管线；6 - 催化蒸馏塔塔顶出料管线；7 - 气体出料管线；8 - 回流管线；9 - 回流出料管线；10 - 脱 H₂S 后出料管线；11 - 塔底出料管线；12 - 再沸器；13 - 塔底产品管线；11 - 精馏反应段；12 - 分馏段；13 - 提馏反应段；14 - 提馏段。

具体实施方式

下面结合附图对本发明所提供的方法进一步加以说明，但并不因此而限制本发明。

原料经管线 1 引入预分馏塔 I，经分馏后的汽油轻馏分经管线 2 引入碱洗精制脱硫醇装置，脱硫醇后的轻汽油经管线 4 引出；经预分馏塔分馏后的汽油重馏分经管线 3 引入催化蒸馏塔 II 中部的分馏段，氢气由管线 5 从提馏段 14 以下引入，分馏段 12 装填选择性加氢催化剂 C，汽油重馏分在分馏段 12 分馏反应脱双烯后，其中，较轻组分向上进入精馏反应段 11，在与加氢脱硫催化剂 A 的接触下与氢气进行加氢脱硫反应，反应后的物流

与未反应的 H_2 从塔顶经管线 6 引出，再经冷凝冷却后进入回流罐 III 分成气液两相， H_2 及 H_2S 等气相部分经管线 7 排出，液相中的一部分经管线 8 作为回流返回到精馏段反应段 11 上部，另一部分液体经管线 9 引出去汽提塔脱 H_2S ，再经管线 10 排出脱 H_2S 后的产品；分馏段 12 分馏后的较重组分，向下流动进入提馏反应段 13，在与加氢脱硫催化剂 B 的接触下和氢气进行反应，反应后的液相经蒸馏塔底部管线 11 引出，一部分液体经再沸器 12 加热后返回提馏段 14 下部，另一部分液体产品经管线 13 与管线 4 中脱硫醇的轻馏分、管线 10 中脱 H_2S 后的回流罐 III 液体混合得到脱硫汽油产品。

下面的实施例将对本发明提供的方法予以进一步地说明，但并不因此而限制本发明。

实施例与对比例中所用的加氢脱硫催化剂的商品牌号为 RGO-2、RSDS-1 和 CH-18，这三种催化剂均由中国石油化工股份有限公司长岭炼油化工总厂催化剂厂生产。催化剂性质见表 1。

对比例

以催化裂化汽油为原料，先在预分馏塔中对原料进行分馏，分馏塔操作条件为：操作压力 0.2MPa（绝压），塔顶馏出温度 $65^{\circ}C$ ，切割后汽油重馏分占原料总重的 66%，原料及切割后汽油轻重馏分的性质见表 2。

催化蒸馏塔直径为 $\Phi 32mm$ 高为 4m，其中，提馏段高 30cm，其余装填选择性加氢催化剂 RSDS-1 共 200 克，催化蒸馏塔操作压力为 2.3MPa，中部进料，进料以上催化剂床层平均温度为 $260^{\circ}C$ ，进料以下催化剂床层平均温度为 $290^{\circ}C$ ，进料量为 800 克/小时，进料氢油体积比为 $300 Nm^3/m^3$ ，催化蒸馏塔塔顶出料为 600 克/小时。脱硫后汽油重馏分与脱硫醇汽油轻馏分混合产品性质见表 3。

实施例 1

所用原料、处理量、反应条件与对比例相同，不同的是在塔中部进料

口增加一个分馏段，分馏段高度为 40cm，分馏段装填选择加氢催化剂 RGO-2 催化剂 25 克。底部提馏段高 30cm，精馏反应区、提馏反应区均装填 RSDS-1 催化剂，精馏反应区高度为 220cm，提馏反应区高度 110cm。脱硫后产品性质见表 3。

实施例 2

所用原料、处理量、反应条件、催化剂装填位置与实施例 1 相同，不同的是精馏反应段装填 RSDS-1 催化剂，提馏反应段装载高活性加氢脱硫催化剂 CH-18，脱硫后产品性质见表 2

表 1

催化剂	CH-18	RGO-2	RSDS-1
WO ₃ , %	≤19.0	/	/
MoO ₃ , %	/	≤5.0	≤8.0
NiO, %	≤2.0	≤2.5	/
CoO, %	≤0.04	/	≤2.5
比表面, m ² /g	≤130	≤170	≤250
孔容, ml/g	≤0.27	≤0.50	≤0.35

*表中的百分数为重量百分含量。

表 2

	原料	脱硫醇轻馏分	重馏分
密度, g/cm ³	0.7157	0.6035	0.774
烯烃含量, %	34	41.4	30.2
芳烃含量, %	17	0.9	26.6
硫含量, ppm	760	10	1150
硫醇含量, ppm	63	<3	28
RON	93.6		

*表中的百分数为体积百分含量。

表 3

	对比例	实施例 1	实施例 2
密度, g/cm ³	0.7142	0.7135	0.7130
烯烃含量, %	28.5	31.7	31.6
芳烃含量, %	16.9	17.0	16.9
硫含量, ppm	61	55	25
硫醇含量, ppm	<3	<3	<3
RON	92.5	92.7	92.7
汽油脱硫率, %	92.0	92.8	96.7
Δ RON	1.1	0.9	0.9

*表中的百分数为体积百分含量。

由表 3 可见, 本发明提供的方法, 催化蒸馏塔分馏段装填选择性加氢催化剂 RGO-2, 精馏反应段装填选择性加氢脱硫催化剂 RSDS-1, 提馏反应段装填高活性加氢催化剂 CH-18 (实施例 2), 相比于对比例, 汽油脱硫率增加了 4~5 个百分点, 汽油辛烷值少损失 0.2; 催化蒸馏塔分馏段装填选择性加氢催化剂 RGO-2, 精馏反应段装填选择性加氢脱硫催化剂 RSDS-1, 提馏反应段也装填 RSDS-1 (实施例 1), 相比于对比例, 汽油脱硫率增加了 0.8 个百分点, 汽油辛烷值少损失 0.2。

