



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101987970 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200910157466. 1

工业应用. 《石化技术》. 2008, 第 15 卷 (第 3 期), 29-33.

(22) 申请日 2009. 07. 30

审查员 李真

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号

专利权人 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 黄涛 褚阳 袁清

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公 司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

C10G 53/04 (2006. 01)

C10G 29/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

赵素芬, 等. 预硫化催化剂 RSS-1A(S) 的

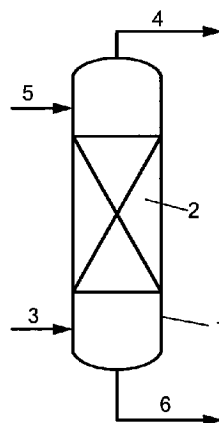
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种脱除汽油中硫醇的方法

(57) 摘要

一种脱除汽油中硫醇的方法, 原料由反应器上部引入, 由上而下流过反应器, 在一定的操作条件下和反应器中装填的脱硫醇催化剂接触, 原料中的硫醇分解为烯烃和硫化氢气体, 反应器底部引入汽提介质, 汽提介质与汽油逆流接触, 将生成的硫化氢气体及时移出反应区, 含有硫化氢的汽提介质由反应器上部排出, 反应器底部引出脱除了硫醇的汽油产品, 所述的汽提介质为惰性气体和 / 或蒸汽。采用本发明提供的方法能生产硫醇硫含量低于 3 μg/g 汽油产品, 同时汽油产品总硫含量降低, 没有辛烷值损失。



1. 一种脱除汽油中硫醇硫的方法,其特征在于原料由反应器上部引入,由上而下流过反应器,在反应温度为 $150 \sim 350^{\circ}\text{C}$,压力为 $0.2 \sim 6\text{MPa}$,进料液时体积空速为 $2 \sim 15\text{h}^{-1}$,进料气油体积比为 $5 \sim 200$ 的条件下和反应器中装填的脱硫醇催化剂接触,原料中的硫醇分解为烯烃和硫化氢气体,反应器底部引入汽提介质,汽提介质与汽油逆流接触,将生成的硫化氢气体及时移出反应区,含有硫化氢的汽提介质由反应器上部排出,反应器底部引出脱除了硫醇的汽油产品,所述的汽提介质为惰性气体和 / 或蒸汽;所述的脱硫醇催化剂为负载在氧化铝或硅铝载体上的 VIB 和 / 或 VIII 族非贵金属催化剂。

2. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于所述的反应操作做条件为:温度为 $180 \sim 260^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0.4 \sim 2.5\text{MPa}$,进料液时体积空速为 $4 \sim 10\text{h}^{-1}$,进料气油体积比为 $5 \sim 200$ 标准状态下。

3. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于所述的脱硫醇催化剂中,负载在载体上的金属组分含有氧化钨和 / 或氧化钼,和氧化镍。

4. 按照权利要求 3 的方法,其特征在于所述的脱硫醇催化剂为负载在氧化铝载体上的氧化钨和 / 或氧化钼、氧化镍和氧化钴,以催化剂总重量为基准,所述的脱硫醇催化剂中氧化钨和 / 或氧化钼的含量为 $4 \sim 15\text{wt}\%$,氧化镍含量为 $1 \sim 5\text{wt}\%$,氧化钴含量为 $0.01 \sim 1\text{wt}\%$ 。

5. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于所述的原料为馏程为 $10^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 的石油烃馏分。

6. 按照权利要求 5 的方法,其特征在于所述的原料为馏程为 $50 \sim 230^{\circ}\text{C}$,至少含有 $5\text{wt}\%$ 烯烃的石油烃馏份。

7. 按照权利要求 6 的方法,其特征在于所述的原料为催化裂化汽油、催化裂解汽油、焦化汽油、裂解汽油和热裂化汽油中的一种或几种的混合物。

8. 按照权利要求 1 的方法,所述的汽提介质为氮气、二氧化碳、一氧化碳、轻烃或水蒸汽。

9. 按照权利要求 1 的方法,所述的反应器为固定床反应器、流化床反应器、蒸馏塔反应器或沸腾床反应器。

一种脱除汽油中硫醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种不存在氢的情况下精制烃油的方法。更具体地说,是一种在不存在氢的情况下,脱除汽油中硫醇生产低硫汽油的方法。

背景技术

[0002] 随着环保法规的日益严格,世界各国对发动机燃料的组成如硫含量、蒸气压、苯含量、芳烃总含量、烯烃含量提出了更严格的限制,其中对汽油中的硫含量的限制尤为苛刻。我国计划在 2009 年 12 月 31 日将车用汽油质量升级到国 III 标准,要求汽油硫含量不大于 $150 \mu\text{g/g}$ 。北京市已率先于 2008 年开始实施国 IV 排放标准,要求汽油硫含量进一步降低到 $50 \mu\text{g/g}$ 以下。

[0003] 催化裂化汽油是炼厂的主要汽油组分,占到汽油调和比例的 70% 以上。催化汽油含有大量的烯烃和硫化物。脱除催化裂化汽油中的硫化物是满足清洁汽油新标准的关键。

[0004] 汽油中的硫化物包括硫醇类、多硫化物类、杂环硫化物类如噻吩及其同系物和类似物。汽油中的硫醇类一部分是小分子硫醇如甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇等,这些小分子、低沸点硫醇可以通过碱抽提的方法除去。汽油中还存在着一些高沸点、大分子的硫醇如丁硫醇、戊硫醇、己硫醇等。这些大分子、高沸点硫醇性质稳定,无法通过碱抽提脱除,普遍采用催化氧化工艺将其转化成二硫化物存在于产物中,而没有降低产品的总硫含量。

[0005] 通常采用加氢的方法可以脱除汽油中的大分子硫醇和其他类型硫化物,降低汽油中的硫含量。

[0006] CN1478866A 公开了一种汽油脱硫的方法。该方法将汽油原料切割为轻汽油馏分、重汽油馏分;重汽油馏分和氢气一起与加氢脱硫催化剂接触,进行选择性加氢脱硫反应,反应流出物经过高压分离器分离出气相后,剩余的液相与新氢混合后再与加氢脱硫醇催化剂接触,所述的加氢脱硫催化剂和所述的加氢脱硫醇催化剂均为负载在无定型氧化铝或硅铝载体上的 VIB 族或 VIII 族非贵金属催化剂。该方法能生产硫含量低于 $200 \mu\text{g/g}$, 硫醇硫低于 $10 \mu\text{g/g}$ 的汽油,加氢脱硫醇过程辛烷值基本不损失。

[0007] CN101089130A 公开了一种生产低硫汽油的方法。该方法包括汽油原料在选择性加氢脱硫催化剂存在下进行选择性加氢脱硫反应,反应产物与加氢脱硫醇催化剂接触,反应后得到低硫汽油产品,所述的加氢脱硫醇催化剂中沸石的含量为 50.0wt% -90.0wt%, 过渡金属氧化物和镧系稀土金属氧化物的总含量为 11.0wt% -31.0wt%。该方法可以处理高硫、高烯含量的劣质全馏分汽油,流程简单,操作方便,所得汽油产品不但总硫含量低于 $50 \mu\text{g/g}$, 硫醇硫含量低于 $10 \mu\text{g/g}$, 而且其产品辛烷值损失低于 2 个单位。

[0008] 但是在加氢脱硫反应过程中,反应物流中 H_2S 含量不断增长,会使汽油中的烯烃和硫化氢反应生成新的硫醇硫,这些硫醇主要也是 C_5 以上的大分子硫醇。

[0009] US6416658B1 提出一种石脑油脱硫方法,将石脑油同时进行加氢脱硫和分离成轻沸程石脑油和重沸程石脑油,随后通过在加氢脱硫固定床中使轻沸程石脑油进一步以逆流方式与氢气接触,除去加氢脱硫过程生成的再生硫醇。

[0010] 采用逆流加氢脱硫虽然可以避免新的硫醇生成,但由于汽油中的烯烃含量较高,加氢脱硫醇过程中仍然会有部分烯烃饱和,造成产品辛烷值损失。

发明内容

[0011] 本发明的目的是在现有技术的基础上,提供一种在非临氢状态下,脱除汽油中硫醇硫,同时降低汽油总硫含量的方法。

[0012] 本发明提供的一种脱除汽油中硫醇硫的方法,原料由反应器上部引入,由上而下流过反应器,和反应器中装填的脱硫醇催化剂接触,原料中的硫醇分解为烯烃和硫化氢气体,反应器底部引入汽提介质,汽提介质与汽油逆流接触,将生成的硫化氢气体及时移出反应区,含有硫化氢的汽提介质由反应器上部排出,反应器底部引出脱除了硫醇的汽油馏分。

[0013] 本发明提供的方法中,所述的原料包括馏程为 10℃ -230℃ 的汽油馏分,例如催化裂化汽油、催化裂解汽油、焦化汽油和热裂化汽油中一种或几种的混合物。优选馏程为 40℃ -230℃ 的含烯烃的汽油馏分,烯烃含量至少为 5wt%。

[0014] 本发明提供的方法中,反应操作条件为:反应温度为 150 ~ 350℃、优选 210 ~ 260℃,压力为 0.2MPa ~ 6MPa、优选 0.4 ~ 2.5MPa,进料液时体积空速为 2 ~ 15h⁻¹、优选 4 ~ 10h⁻¹,进料汽提介质与原料油体积比为 5-200(标准状态下)、优选 5 ~ 200。

[0015] 本发明提供的方法中,所述的汽提介质可为操作条件下不与原料发生反应的惰性气体,可以保证汽油原料在脱硫醇的同时不会发生其他反应如烯烃的加氢饱和。典型的汽提介质包括氮气、二氧化碳、一氧化碳、甲烷、烃类或水蒸气。优选氮气作为汽提介质。

[0016] 本发明提供的方法中,所述的反应器可以是各种形式,包括固定床、流化床、沸腾床等,反应器内汽油馏分与汽提介质能够在催化剂表面逆向接触,将反应产生的 H₂S 及时移出催化剂床层,并被汽提介质带出反应器。优选的反应器形式为固定床反应器。

[0017] 本发明提供的方法中,所述的催化脱硫醇催化剂为负载在无定形氧化铝或硅铝载体上的 VIB 或 VIII 族非贵金属催化剂。优选的催化剂为负载在氧化铝载体上的氧化钨和/或氧化钼、氧化镍和氧化钴,以催化剂总重量为基准,所述的脱硫醇催化剂中氧化钨和/或氧化钼的含量为 4-10wt%,氧化镍含量为 1 ~ 5wt%,氧化钴含量为 0.01 ~ 1wt%,镍和钴的总原子数与氧化钨和/或氧化钼、氧化镍和氧化钴总原子数之比为 0.3 ~ 0.9。更优选,其中氧化镍含量为 2 ~ 4wt%,氧化钴含量为 0.02 ~ 0.5wt%;氧化钨和/或氧化钼的含量为 4.5 ~ 9wt%,镍和钴的总原子数与氧化钨和/或氧化钼、氧化镍和氧化钴总原子数之比为 0.4 ~ 0.7。所述的脱硫醇催化剂可以采用氧化态催化剂,也可以采用硫化态催化剂,优选采用氧化态催化剂。催化剂的结构和尺寸能够保证反应器内气液两相逆流操作。

附图说明

[0018] 附图为本发明提供的方法的流程示意图。

具体实施方式

[0019] 下面的实施例将对本发明提供的方法予以进一步的说明,但并不因此限制本发明。

[0020] 下面根据附图详细说明本发明提供的方法,但本发明并不因此受到限催化分解为

烯烃和硫化氢。惰性汽提介质通过管线 3 从反应器底部引入,上升的汽提介质及时将反应产生的硫化氢气体移出催化剂床层 2,使硫醇分解反应平衡向硫化氢和烯烃的方向移动,汽油馏分中的硫醇分解。汽提介质和反应产生的硫化氢经管线 4 从反应器顶部排出,脱除硫化氢后循环利用;脱硫醇后的汽油产品从反应器 1 底部经管线 6 引出。

[0021] 本发明提供的方法的有益效果为:

[0022] 采用本发明提供的方法,反应器内汽油与汽提介质逆流接触,由于汽提介质的汽提作用移走硫化氢气体,反应向有利于硫醇分解方向移动,可以脱除汽油中的大部分硫醇。对于含烯烃汽油,由于在不存在氢的条件下催化分解硫醇,可以避免因烯烃加氢饱和造成产品辛烷值损失。本发明提供的方法能生产硫醇硫含量低于 $3\mu\text{g/g}$ 汽油产品,同时汽油产品总硫含量降低,没有辛烷值损失。

[0023] 下面的实施例将对本发明提供的方法予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0024] 实施例和对比例中所用的催化剂由中国石化催化剂长岭分公司生产,商品牌号为 RSS-1A,其主要组成为,以催化剂总重量计,含有 4.5wt% 的 NiO 、14.5wt% 的 WO_3 和余量的 Al_2O_3 。

[0025] 对比例

[0026] 催化裂化汽油 A 性质如表 1 所示,其中烯烃含量为 27.3%,总硫含量为 $60\mu\text{g/g}$,硫醇含量为 $26\mu\text{g/g}$ 。以催化裂化汽油 A 为原料,先经碱洗脱硫醇,脱硫醇后的汽油产品性质见表 1。从表 1 看,碱洗后的产品硫醇含量为 $25\mu\text{g/g}$,说明原料中的硫醇为大分子硫醇,无法用常规的催化氧化脱硫醇工艺处理。固定床反应器中装填催化剂 RSS-1A,形状为三叶草型,直径为 1.3mm,碱洗脱硫醇后的汽油馏分和氢气在并流向下通过固定床反应器,和 RSS-1A 催化剂接触进行加氢脱硫醇反应,反应压力为 1.6Mpa,温度为 240°C ,氢油比为 50,进料体积空速为 5h^{-1} 。得到加氢脱硫醇后汽油产品,性质见表 1。

[0027] 实施例 1

[0028] 固定床反应器内装填直径为 2mm 的拉西环 RSS-1A 催化剂。以催化裂化汽油 A 为原料,不经碱洗直接将其引入到固定床反应器上部, N_2 气从反应器底部引入,气液两相在催化剂上逆流接触,在压力为 1.4Mpa,温度为 200°C 的条件下反应,进料质体积空速为 5h^{-1} ,进料气/油体积比为 25(标态),反应器底部引出脱硫醇后汽油产品,性质见表 1。

[0029] 实施例 2

[0030] 汽提塔内装填直径 3mm 的拉西环 RSS-1A 催化剂,以催化裂化汽油 A 为原料,不经碱洗直接将其引入到汽提塔上部, N_2 气从汽提塔底部引入,随塔釜再沸器产生的蒸汽向上通过催化剂床层。汽提塔塔顶蒸汽经冷凝后,液相全部回流,不凝气 N_2 排出,脱硫醇后的汽油馏分从塔底排出。汽提塔操作压力为 2.4Mpa,催化剂床层平均温度为 260°C ,进料体积空速为 8h^{-1} ,进料 N_2 气/油体积比为 5(标态),脱硫醇后汽油产品性质见表 1。

[0031] 表 1

[0032]

	汽油原料	碱洗后 汽油	对比例	实施例 1	实施例 2
密度(20°C), g/cm ³	0.7696	0.7694	0.7694	0.7692	0.7692
馏程 (ASTMD-86)/°C					
初馏点	78	76	77	78	78
10%	95	95	95	95	95
50%	127	127	127	127	127
90%	181	181	181	181	181
终馏点	204	202	202	203	203
硫含量, μg/g	60	60	42	37	36
硫醇含量, μg/g	26	25	9	2.8	2.2
烯烃含量, 体积%	27.3	27.3	26.0	27.3	27.3
总硫脱除率, %			30	38	38
烯烃饱和率, %			4.7	0	0
RON	87	87	86.7	87	87
RON 损失			0.3	0	0

[0033] 从表 1 可以看出, 实施例 1 与对比例相比, 汽油产品的硫醇含量从 9 μg/g 下降到 2.8 μg/g, 总硫含量由 42 μg/g 下降到 37 μg/g。实施例 2 与对比例相比, 汽油产品的硫醇含量从 9 μg/g 下降到 2.2 μg/g, 硫含量降由 42 μg/g 下降到 36 μg/g。可见采用本发明提供的方法, 能脱除汽油中的硫醇, 降低汽油产品总硫含量, 辛烷值基本不损失。

