



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103834438 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201310567188. 3

C10G 67/02(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 11. 14

(56) 对比文件

(66) 本国优先权数据

201210480295. 8 2012. 11. 23 CN

CN 101245260 A, 2008. 08. 20, 说明书第 9 页第 5 段 - 第 11 页第 2 段, 附图 1.

CN 1597865 A, 2005. 03. 23, 说明书第 2 页第 3 段 - 第 3 页第 2 段.

(73) 专利权人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街 25 号海油大厦

CN 1782034 A, 2006. 06. 07, 具体实施方式.

EP 1031622 A1, 2000. 08. 30, 摘要.

专利权人 中海石油炼化有限责任公司
中海石油炼化有限责任公司惠州炼化分公司
北京海顺德钛催化剂有限公司

US 5411658 A, 1995. 05. 02, 说明书第 3 栏第 61 行 - 第 4 栏第 14 行.

审查员 王晓明

(72) 发明人 吴青 彭成华 张树广 付玉梅
王庆波 姜龙雨 赵晨曦

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 李婉婉 张苗

(51) Int. Cl.

C10G 65/04(2006. 01)

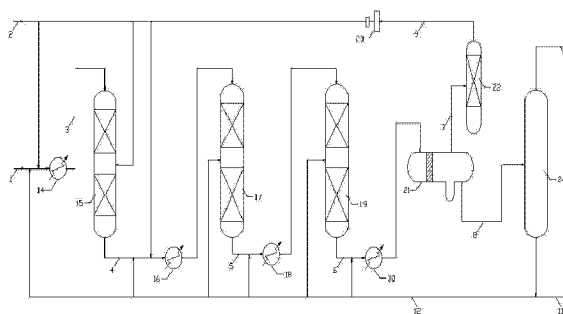
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种加氢脱硫的工艺方法

(57) 摘要

本发明提供了一种加氢脱硫的工艺方法, 该方法包括: (1) 在加氢反应器中, 在临氢反应条件下, 将全馏分汽油与氢气和选择性加氢催化剂接触, 得到临氢反应产物, 其中, 控制所述临氢反应条件使得烯烃的饱和率在 10 重量 % 以下, 且全馏分汽油中 50 重量 % 以上的甲基 -1- 丁烯转化为甲基 -2- 丁烯, 且使得所述临氢反应产物中二烯烃含量降至 $\geq 0.8\text{gI}/100\text{g}$; (2) 在加氢脱硫反应器中, 在加氢脱硫反应条件下, 将所述临氢反应产物与氢气和选择性加氢脱硫催化剂接触, 得到加氢脱硫反应产物。本发明的方法能够获得具有超低硫含量、低硫醇含量、辛烷损失值较小的汽油产品, 并且产品的收率高, 非常适合于工业应用。



1. 一种加氢脱硫的工艺方法,该工艺方法包括:

(1) 在加氢反应器中,在临氢反应条件下,将全馏分汽油与氢气和选择性加氢催化剂接触,得到临氢反应产物,其中,控制所述临氢反应条件使得烯烃的饱和率在 10 重量%以下,且全馏分汽油中 50 重量%以上的甲基-1-丁烯转化为甲基-2-丁烯,且使得所述临氢反应产物中二烯烃含量降至 $\geq 0.8\text{gI}/100\text{g}$;

(2) 在加氢脱硫反应器中,在加氢脱硫反应条件下,将所述临氢反应产物与氢气和选择性加氢脱硫催化剂接触,得到加氢脱硫反应产物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,控制步骤(1)中所述临氢反应条件使得烯烃的饱和率在 5 重量%以下,且全馏分汽油中 70 重量%以上的甲基-1-丁烯转化为甲基-2-丁烯,且使得所述临氢反应产物中二烯烃含量降至 $\geq 0.5\text{gI}/100\text{g}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,步骤(1)中所述临氢反应条件包括:温度为 80-250 $^{\circ}\text{C}$,压力为 1-5MPa,液时空速为 1-20 h^{-1} ,氢油体积比为 5-100:1;所述选择性加氢催化剂为 HDDO-100。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,控制步骤(2)中所述加氢脱硫反应条件使得全馏分汽油中 80 重量%以上的有机硫转化为硫化氢。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,控制步骤(2)中所述加氢脱硫反应条件使得全馏分汽油中 80 重量%以上的有机硫转化为硫化氢。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,步骤(2)中所述加氢脱硫反应条件包括:温度为 200-400 $^{\circ}\text{C}$,压力为 1-5MPa,液时空速为 1-20 h^{-1} ,氢油体积比为 100-1000:1;所述选择性加氢脱硫催化剂为 HDOS-200。

7. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,步骤(2)中所述加氢脱硫反应条件包括:温度为 200-400 $^{\circ}\text{C}$,压力为 1-5MPa,液时空速为 1-20 h^{-1} ,氢油体积比为 100-1000:1;所述选择性加氢脱硫催化剂为 HDOS-200。

8. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,步骤(2)中所述加氢脱硫反应条件包括:温度为 200-400 $^{\circ}\text{C}$,压力为 1-5MPa,液时空速为 1-20 h^{-1} ,氢油体积比为 100-1000:1;所述选择性加氢脱硫催化剂为 HDOS-200。

9. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,步骤(2)中所述加氢脱硫反应条件包括:温度为 200-400 $^{\circ}\text{C}$,压力为 1-5MPa,液时空速为 1-20 h^{-1} ,氢油体积比为 100-1000:1;所述选择性加氢脱硫催化剂为 HDOS-200。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

11. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

12. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

13. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温

后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

14. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

15. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

16. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

17. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

18. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,该方法还包括:将所述低硫含量汽油循环返回步骤 (1) 和 / 或步骤 (2),其中,返回步骤 (1) 中的量为作为步骤 (1) 的原料的所述全馏分汽油的 0.1-4 重量倍,返回步骤 (2) 中的量为作为步骤 (2) 的原料的所述临氢反应产物的 0.1-4 重量倍。

19. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,所述基本脱除硫化氢的气体中硫化氢浓度在 100 μ L/L 以下,且该方法还包括:将所述基本脱除硫化氢的气体循环返回步骤 (1) 和 / 或步骤 (2) 作为循环氢使用。

20. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,该方法还包括:依据需要,在将所述加氢脱硫反应产物进行气液分离之前,将所述加氢脱硫反应产物送入加氢精制反应器中,在加氢精制反应条件下,与氢气和加氢精制催化剂接触。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,控制所述加氢精制反应条件使得全馏分汽油中 95 重量%以上的有机硫转化为硫化氢。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,所述加氢精制反应条件包括:温度为 250-450 $^{\circ}$ C,压力为 1-5MPa,液时空速为 1-30h $^{-1}$,氢油体积比为 100-1000:1;所述加氢精制催化剂为 HDMS-100。

23. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述全馏分汽油选自催化裂化汽油、焦化汽油、催化裂解汽油和热裂化汽油中的一种或多种。

24. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述全馏分汽油中硫含量在 1200 μ g/g 以下,烯烃含量在 50 体积%以下,全馏分汽油的干点在 250 $^{\circ}$ C 以下。

一种加氢脱硫的工艺方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢脱硫的工艺方法。

背景技术

[0002] 目前,汽油中超过 90% 的硫来自催化裂化汽油。因此,降低催化裂化汽油中的硫含量和硫醇含量是生产低硫汽油、满足当今和未来汽油规格的关键。

[0003] 传统的加氢脱硫(HDS)工艺可以有效降低催化裂化汽油中的硫和硫醇含量。但是,在汽油加氢脱硫的同时,汽油辛烷值(RON 值)损失较大。为了减少脱硫过程中汽油辛烷值的损失,国内外开发出许多催化裂化汽油选择性加氢脱硫(SHDS)的工艺,基本基于以下原理:即选择性地对汽油进行加氢脱硫,将含硫化物转化成 H₂S,从而达到汽油辛烷值损失控制在可以接受的水平。

[0004] 目前,国内工业应用的催化裂化汽油选择性加氢脱硫工艺主要有美国 CDTECH 公司的 CDHydr/CDHDS 工艺、法国 AXNES 的 Prime-G⁺、抚顺石油化工研究院的 OCT-M 工艺,北京海顺德钛催化剂有限公司的 CDOS-HCN 工艺。这些工艺的特点是将催化裂化汽油分馏切割为轻、重两个馏分或轻、中、重三个馏分,并针对不同馏分的特性分别进行处理,其中重馏分汽油是采用专用的催化剂进行选择性加氢脱硫,然后再将处理后的各馏分混合而得到低硫汽油。然而这些工艺均需设置专用的分馏装置,且存在投资较大、流程较复杂及能耗较大等问题。

[0005] CN101173184A 公开了一种劣质汽油选择性加氢脱硫的方法,该方法包括:将劣质汽油原料、脱硫化氢剂和氢气与选择性加氢脱硫催化剂接触,在加氢脱硫反应条件下进行选择性的加氢脱硫反应,所述脱硫化氢剂为碱性溶剂。该方法虽然可以处理全馏分汽油原料,并且产品的硫含量不大于 50 μg/g,硫醇硫含量不大于 10 μg/g,但需要消耗大量脱硫化氢剂。

发明内容

[0006] 针对以上现有技术,本发明要解决的技术问题是提供一种能够获得具有超低硫含量、低硫醇含量、辛烷损失值较小的汽油产品,并且产品的收率高的加氢脱硫的工艺方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供了一种加氢脱硫的工艺方法,该方法包括:

[0008] (1) 在加氢反应器中,在临氢反应条件下,将全馏分汽油与氢气和选择性加氢催化剂接触,得到临氢反应产物,其中,控制所述临氢反应条件使得烯烃的饱和率在 10 重量%以下,且全馏分汽油中 50 重量%以上的甲基-1-丁烯转化为甲基-2-丁烯,且使得所述临氢反应产物中二烯烃含量降至 $\geq 0.8\text{gI}/100\text{g}$;

[0009] (2) 在加氢脱硫反应器中,在加氢脱硫反应条件下,将所述临氢反应产物与氢气和选择性加氢脱硫催化剂接触,得到加氢脱硫反应产物。

[0010] 本发明的方法能够获得具有超低硫含量、低硫醇含量、辛烷损失值较小的汽油产品,并且产品的收率高,非常适合于工业应用。

[0011] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0012] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0013] 附图 1 为根据本发明的一种优选的实施方式的加氢脱硫的工艺方法的流程图。

具体实施方式

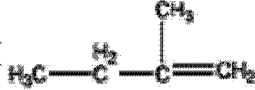
[0014] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

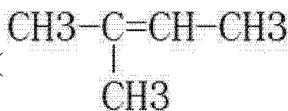
[0015] 本发明提供了一种加氢脱硫的工艺方法,该方法包括:

[0016] (1) 在加氢反应器中,在临氢反应条件下,将全馏分汽油与氢气和选择性加氢催化剂接触,得到临氢反应产物,其中,控制所述临氢反应条件使得烯烃的饱和率在 10 重量%以下,且全馏分汽油中 50 重量%以上的甲基-1-丁烯转化为甲基-2-丁烯,且使得所述临氢反应产物中二烯烃含量降至 $\geq 0.8\text{gI}/100\text{g}$;

[0017] (2) 在加氢脱硫反应器中,在加氢脱硫反应条件下,将所述临氢反应产物与氢气和选择性加氢脱硫催化剂接触,得到加氢脱硫反应产物。

[0018] 按照本发明前述的方法均可实现本发明的目的,针对本发明,为了进一步降低辛烷值损失和提高脱硫率,同时为了保证后续的选择性加氢脱硫催化剂或者选择性加氢脱硫催化剂与加氢精制催化剂的运行周期,优选控制步骤(1)中所述临氢反应条件使得烯烃的

饱和率在 5 重量%以下,且全馏分汽油中 70 重量%以上的甲基-1-丁烯()

转化为甲基-2-丁烯() ,且使得所述临氢反应产物中二烯烃含量降至

$\geq 0.5\text{gI}/100\text{g}$,更优选降至 $\geq 0.2\text{gI}/100\text{g}$ (本发明中符号 \geq 指的是小于等于的意思)。

[0019] 根据本发明的加氢脱硫的工艺方法,其中,能够实现控制步骤(1)中所述临氢反应条件使得烯烃的饱和率在 5 重量%以下,且全馏分汽油中 70 重量%以上的甲基-1-丁烯转化为甲基-2-丁烯,且使得所述临氢反应产物中二烯烃含量降至 $\geq 0.5\text{gI}/100\text{g}$,更优选降至 $\geq 0.2\text{gI}/100\text{g}$ 的选择性加氢催化剂均可用于本发明,在本发明的具体实施例中使用的选择性加氢催化剂为商业牌号 HDD0-100 的选择性加氢催化剂。

[0020] 根据本发明的加氢脱硫的工艺方法,步骤(1)中所述临氢反应条件的可选范围较宽,只要保证能够实现前述目的即可,针对本发明,优选所述临氢反应条件包括:温度为 $80\text{--}250^\circ\text{C}$,优选为 $100\text{--}220^\circ\text{C}$;压力为 $1\text{--}5\text{MPa}$,优选为 $1\text{--}3\text{MPa}$;液时空速为 $1\text{--}20\text{h}^{-1}$,优选为 $2\text{--}6\text{h}^{-1}$;氢油体积比为 $5\text{--}100:1$,优选为 $10\text{--}50:1$ 。在前述临氢反应条件下,可以较为充分的实现本发明的目的,并且产品的辛烷值损失较小。

[0021] 按照本发明前述的工艺方法均可实现本发明的目的,针对本发明,优选控制所述加氢脱硫反应条件使得全馏分汽油中 80 重量%以上的有机硫转化为硫化氢。

[0022] 本发明的发明人在研究过程中发现,为了能够实现控制所述加氢脱硫反应条件使

得全馏分汽油中 80 重量 % 以上的有机硫转化为硫化氢。所述选择性加氢脱硫催化剂可以按照 CN1218021C 中公开的方法制备得到,也可以商购得到,在本发明的具体实施例中使用选择性加氢脱硫催化剂为商业牌号 HDOS-200 的选择性加氢脱硫催化剂。

[0023] 根据本发明的加氢脱硫的工艺方法,步骤(2)中所述加氢脱硫反应条件的可选范围较宽,针对本发明,优选所述加氢脱硫反应条件包括:温度为 200-400℃,优选为 220-350℃;压力为 1-5MPa,优选为 1-3MPa;液时空速为 1-20h⁻¹,优选为 2-6h⁻¹;氢油体积比为 100-1000:1,优选为 300-800:1。

[0024] 根据本发明的加氢脱硫的工艺方法,优选本发明的工艺方法还包括:将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

[0025] 本发明中,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢的方法可以参照现有技术进行,例如一般采用醇胺吸收法脱除硫化氢,具体地一般是在吸收塔中采用碱性溶剂如乙二醇胺作为吸收剂与所述含有硫化氢的气体在吸收塔中逆流接触进行硫化氢的吸收,然后基本脱除 H₂S 的气体从吸收塔塔顶排出,从而达到脱硫化氢的目的。对此,本领域技术人员均能知悉,在此不再赘述。

[0026] 本发明中,所述基本脱除硫化氢的气体基本全部为氢气,如此得到的基本全部为氢气的所述基本脱除硫化氢的气体可以循环作为循环氢,而由于循环使用过程中循环氢中 H₂S 浓度越低对提高汽油加氢脱硫选择性越有利,因此,针对本发明,优选所述基本脱除硫化氢的气体中硫化氢浓度在 100 μL/L 以下,更优选在 50 μL/L 以下。如此得到的基本脱除硫化氢的气体可以很好的作为循环氢使用,其可以通过经循环氢压机升压后进入各个反应系统。即本发明的方法还可以包括:将所述基本脱除硫化氢的气体循环返回步骤(1)和/或步骤(2)作为循环氢使用。

[0027] 本发明中,将所述液相物质进行气提一般是在气提稳定塔中进行,经过气提后从所述汽提稳定塔塔底得到所述低硫含量的汽油。

[0028] 针对本发明,为了降低所述加氢反应器和/或所述加氢脱硫反应器的入口的原料的烯烃含量,优选本发明的方法还包括:将所述低硫含量汽油循环返回步骤(1)和/或步骤(2),其中,返回步骤(1)中的量为作为步骤(1)的原料的所述全馏分汽油的 0.1-4 重量倍,优选为 0.2-1 重量倍;返回步骤(2)中的量为作为步骤(2)的原料的所述临氢反应产物的 0.1-4 重量倍,优选为 0.2-1 重量倍。本发明的发明人发现,在前述低硫含量的汽油的循环量的条件下,可以降低相应的反应器中的原料的烯烃含量,由此可以降低按照本发明的加氢脱硫的方法的加氢脱硫过程中的辛烷值的损失以及提高加氢脱硫过程中的加氢脱硫的选择性。在具体实施过程中,可以将所述低硫含量的汽油再循环到所述加氢反应器的入口和/或所述加氢反应器的催化剂床层的任何一个部位;或者将所述低硫含量的汽油再循环到所述加氢脱硫反应器的入口和/或所述加氢脱硫反应器的催化剂床层中的任何一个部位,由此可以实现相应降低对应的反应器入口原料中的烯烃含量。工业上实施过程中,通常可以将低硫含量的汽油通过泵打入所述加氢反应器的入口和/或所述加氢反应器的催化剂床层的任何一个部位,或通过泵打入所述加氢脱硫反应器的入口和/或加氢脱硫反应器的催化剂床层中的任何一个部位。按照前述方法进行低硫含量的汽油的再循环,然后通过

控制低硫含量的汽油在各个反应器中的再循环量,可以使得各个相应的反应器中原料中的烯烃含量在 40 重量%以下,优选在 35 重量%以下,由此可以提高当使用烯烃含量较高的全馏分汽油作为原料时,按照本发明的加氢脱硫的方法的加氢脱硫的选择性。

[0029] 按照本发明的前述加氢脱硫的方法,得到的低硫含量汽油中硫含量以及硫醇含量均较低,且本发明的加氢脱硫的方法得到的汽油辛烷值损失较小,具体地,所述低硫含量的汽油中硫含量一般在 $10 \mu\text{g/g}$ 以下,硫醇含量不大于 $10 \mu\text{g/g}$ 。所述低硫含量汽油(全馏分)相比全馏分汽油新鲜原料,其 RON 损失一般小于 2 单位,MON 损失一般小于 1 单位。

[0030] 根据本发明的加氢脱硫的方法,依据需要,优选本发明的方法还包括:在将所述加氢脱硫后的产物进行气液分离之前,将所述加氢脱硫后的产物即加氢脱硫反应产物送入加氢精制反应器中,在加氢精制反应条件下,与氢气和加氢精制催化剂接触。本发明中,进行加氢精制的主要目的是对前述加氢脱硫反应的补充,主要用来分解加氢脱硫产物中所含的硫化物,特别是硫醇。根据本发明的方法,所述加氢精制的条件的可选范围较宽,具体可以依据实际需要进行调整,针对本发明,优选所述加氢精制条件包括:温度为 $250\text{--}450^\circ\text{C}$,优选 $300\text{--}380^\circ\text{C}$;压力为 $1\text{--}5\text{MPa}$,优选为 $1\text{--}3\text{MPa}$;液时空速为 $1\text{--}30\text{h}^{-1}$,优选为 $2\text{--}10\text{h}^{-1}$;氢油体积比为 $100\text{--}1000:1$,优选为 $300\text{--}800:1$ 。

[0031] 按照本发明前述的方法均可实现本发明的目的,针对本发明,优选控制所述加氢精制反应条件使得全馏分汽油中的 90 重量%以上,更优选 95 重量%以上的有机硫转化为硫化氢。

[0032] 本发明的发明人在研究过程中发现,为了能够实现控制所述加氢精制反应条件使得全馏分汽油中的 90 重量%以上,更优选 95 重量%以上的有机硫转化为硫化氢,在本发明的具体实施例中使用的加氢精制催化剂为商业牌号 HDMS-100 的加氢精制催化剂。

[0033] 如前所述,当本发明的方法包括所述加氢精制的步骤时,依据需要,可以将所述低硫含量的汽油再循环到所述加氢精制反应器中,例如可以将所述低硫含量汽油再循环到所述加氢精制反应器的入口和/或所述加氢精制反应器的催化剂床层中的任何一个部位。

[0034] 根据本发明的方法,所述作为原料的全馏分汽油的可选范围较宽,常用的全馏分汽油均可按照本发明的加氢脱硫的方法进行加氢脱硫,所述全馏分汽油一般来自催化裂化装置或者来自其它裂化装置,针对本发明,优选所述全馏分汽油选自催化裂化汽油、焦化汽油、催化裂解汽油和热裂化汽油中的一种或多种,更优选所述全馏分汽油为催化裂化汽油(FCC);进一步优选所述全馏分汽油中硫含量在 $1200 \mu\text{g/g}$ 以下,优选在 $800 \mu\text{g/g}$ 以下,特别优选在 $600 \mu\text{g/g}$ 以下;烯烃含量在 50 体积%以下,优选在 40 体积%以下,特别优选在 35 体积%以下。更优选,所述全馏分汽油的干点在 250°C 以下,优选在 220°C 以下,特别优选在 205°C 以下。

[0035] 根据本发明的加氢脱硫的工艺方法,只要按照前述方法进行即可很好的实现本发明的目的,所述步骤(1)和步骤(2)可以在同一个反应器中完成(即本发明所述加氢反应器与加氢脱硫反应器指的是是实现各自功能的反应器,在具体实施过程中可以根据实际情况选择它们各自在一个反应器中进行,还是可以合并在一个反应器中进行),也可以在各自的反应器中完成,只要能够保证实现本发明的前述条件即可。如前所述,本发明的加氢精制可以在独自的反应器中进行,也可以与步骤(2)的加氢脱硫在同一反应器中进行,当所述加氢精制与加氢脱硫在同一反应器中进行时,一般可以将加氢脱硫催化剂装填在反应器的上

部,加氢精制催化剂装填在反应器的下部,按照此方式装填加氢脱硫催化剂和加氢精制催化剂时,可以将所述临氢反应产物从反应器的上部进料,由此实现所述临氢反应产物依次进行加氢脱硫和加氢精制的过程。

[0036] 根据本发明的一种优选的实施方式,本发明的加氢脱硫的工艺方法按如下步骤进行:

[0037] (1) 在加氢反应器中,在临氢反应条件下,将全馏分汽油与氢气和选择性加氢催化剂接触,得到临氢反应产物;

[0038] (2) 在加氢脱硫反应器中,在加氢脱硫反应条件下,将所述临氢反应产物与氢气和选择性加氢脱硫催化剂接触,得到加氢脱硫反应产物;

[0039] (3) 将所述加氢脱硫反应产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质,将所述液相物质进行气提得到低硫含量汽油,将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体;

[0040] 可选择的,在步骤(3)之前进行加氢精制,具体地按如下步骤进行:在加氢精制反应器中,在加氢精制反应条件下,将所述加氢脱硫反应产物与氢气和加氢精制催化剂接触;

[0041] (4) 将所述低硫含量的汽油循环返回步骤(1)和/或步骤(2)和/或加氢精制步骤,将所述基本脱除硫化氢的气体循环返回步骤(1)和/或步骤(2)和/或加氢精制步骤作为循环氢使用。

[0042] 本发明的加氢脱硫的工艺方法工艺流程简单,且能够获得具有超低硫含量、低硫醇含量、辛烷损失值较小的汽油产品,并且产品的收率高,非常适合于工业应用。

[0043] 下面结合附图1对本发明的加氢脱硫的工艺方法进行描述。

[0044] 全馏分汽油经管路1引入,与来自管路2的氢气混合,然后在换热器14中进行加热,加热至加氢反应所需要的温度和压力后经管路3进入加氢反应器15中进行临氢反应得到临氢反应产物;

[0045] 临氢反应产物经管路4从加氢反应器15中流出,然后与氢气混合后,经换热器16加热后,进入加氢脱硫反应器17中进行加氢脱硫反应得到加氢脱硫反应产物;

[0046] 加氢脱硫反应产物经管路5从加氢脱硫反应器17中流出,然后经换热器18加热后进入加氢精制反应器19中进行加氢精制反应得到加氢精制反应产物;

[0047] 加氢精制反应产物经管路6从加氢精制反应器19中流出,经换热器20降温后进入气液分离罐21中进行气液分离得到含有 H_2S 的气体和液相物质,分离得到的含有 H_2S 的气体经管路7进入脱 H_2S 塔22中进行脱 H_2S 处理得到脱 H_2S 后的气体,其中,脱 H_2S 后的气体经管路9进入循环氢压机23中再使用;而分离得到的液相物质经管路8进入汽提稳定塔24中进行气提,其中,经气提后,稳定塔24的塔顶气体经管路10被回收,塔底得到的低硫含量汽油部分经管路11回收(例如被送至汽油池),另一部分低硫含量汽油经循环管线12可以循环返回加氢反应器15、加氢脱硫反应器17、加氢精制反应器19中(例如可以送至加氢反应器15、加氢脱硫反应器17、加氢精制反应器19的入口再循环点以及加氢反应器15、加氢脱硫反应器17、加氢精制反应器19的催化剂床层之间的再循环点)。

[0048] 下面通过具体的实施例对本发明进行详细的说明,但本发明不局限于此。

[0049] 本发明中,馏程根据GB/T6536(ASTM D86)的规定进行测定,硫元素含量(或称硫含

量)根据 SH/T0689 (ASTM D5453)的规定进行测定,硫醇硫含量根据 GB/T1792 (ASTM D3227)的规定进行测定。

[0050] 本发明中, FIA (烯烃、芳烃及饱和烷烃) 根据 GB/T11132 (ASTM D1319) 的规定进行测定。

[0051] 本发明中, 二烯烃含量根据 QJ/FSH. YX. 128-97 (UOP-326-82) 马来酸酐法的规定进行测定。

[0052] 本发明中, 甲基 -1- 丁烯及甲基 -2- 丁烯采用 Agilent6890N 型色谱仪进行测定, 其中, 以 N_2 为载体, 采用 HP-PONA 色谱柱进行测定。

[0053] 本发明中, 研究法辛烷值 (RON)、马达法辛烷值 (MON) 分别根据 GB/T5487 (ASTM D2669)、GB/T503 (ASTM D2700) 的规定进行测定。

[0054] 本发明中, 烯烃饱和率指的是烯烃 (包括单烯烃和双烯烃等烯烃) 在加氢脱硫过程中转化为饱和烃的量, 具体指的是原料油的烯烃含量与相应反应后的产物中烯烃含量的差值与原料油的烯烃含量的百分比, 例如经过步骤 (1) 后的烯烃饱和率指的是临氢反应产物与原料油的烯烃含量的差值与原料油的烯烃含量的百分比。

[0055] 实施例 1

[0056] 按照图 1 所示流程 (其中, 不包括加氢精制过程) 进行加氢脱硫, 在有二个串联的反应器的 200ml 小型加氢评价装置 (其中, 不包括加氢精制反应器) 中分别装入北京海顺德钛催化剂有限公司生产的选择性加氢催化剂 HDDO-100 (该反应器即为加氢反应器)、选择性加氢脱硫催化剂 HDOS-200 (该反应器即为加氢脱硫反应器), 对原料油 A (性质见表 1) 按照如下步骤进行加氢脱硫:

[0057] (1) 在加氢反应器中, 在临氢反应条件下, 将原料油 A 与氢气和选择性加氢催化剂接触, 得到临氢反应产物 (性质见表 1);

[0058] 临氢反应条件如下:

[0059] 温度 =135°C

[0060] 压力 =2.2MPa

[0061] 液时空速 = $3h^{-1}$

[0062] 氢油体积比 =10:1

[0063] (2) 在加氢脱硫反应器中, 在加氢脱硫反应条件下, 将所述临氢反应产物与氢气和选择性加氢脱硫催化剂接触, 得到加氢脱硫反应产物 (也称加氢脱硫产物, 其余实施例亦如此);

[0064] 加氢脱硫反应条件如下:

[0065] 温度 =250°C

[0066] 压力 =2.0MPa

[0067] 液时空速 = $3h^{-1}$

[0068] 氢油体积比 =400:1

[0069] (3) 将所述加氢脱硫后的产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质, 将所述液相物质进行气提得到低硫含量的汽油 (性质见表 1), 将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

[0070] 表 1

[0071]

项 目	原料油 A	临氢反应产物	低硫含量汽油
密度 (20℃), g·cm ⁻³	0.7334	0.7336	0.7320
硫, μg/g	230	223	10
硫醇硫, μg/g	58	8	7
RON (研究法辛烷值)	93.2	93.4	91.9
饱和烷烃, 体积%	47.6	47.7	51.3

[0072]

芳烃, 体积%	26.4	26.7	27.1
烯烃, 体积%	26.0	25.6	21.6
甲基-1-丁烯, 质量%	2.7	0.7	-
甲基-2-丁烯, 质量%	4.2	6.2	-
二烯烃, gI/100g	1.8	0.13	-
脱硫率*, %	-	-	95.7
烯烃饱和率, %	-	3	15.4
ΔRON**	-	0.2	-1.3
馏程, °C			
IBP (初馏点)	44	44	44
10%	49	51	52
50%	90	93	95
90%	165	165	165
EBP (终馏点)	195	194	194

[0073] * 脱硫率 % = 100% × (原料 C 硫含量 - 相应产物的硫含量) / 原料 C 硫含量

[0074] * ΔRON = 相应产物的 RON 值 - 原料油 A 的 RON 值 ;

[0075] 由表 1 的数据可以看出, 经过步骤(1), 原料油 A 中的二烯烃含量由 1.8gI/100g 降至 0.13gI/100g, 烯烃饱和率为 3%, 其中, 74.1 质量% 的甲基-1-丁烯转化为甲基-2-丁烯 ;

[0076] 经过步骤(2), 脱硫率为 95.7%, 超过 90% 的水平 ;

[0077] 进一步, 由表 1 的数据可以看出, 对于较低硫含量及烯烃含量的原料油 A, 按照本发明的方法进行加氢脱硫, 在不进行加氢精制反应的情况下, 所得低硫含量的汽油产品含有 10 μg/g 的硫, 其中, 硫醇硫为 7 μg/g, 且相比原料 A 的 RON 损失为 1.3 单位。

[0078] 实施例 2

[0079] 按照图 1 所示流程进行加氢脱硫, 在有三个串联的反应器的 200ml 小型加氢评价

装置中分别装入北京海顺德钛催化剂有限公司生产的选择性加氢催化剂 HDDO-100(该反应器即为加氢反应器)、选择性加氢脱硫催化剂 HDOS-200 (该反应器即为加氢脱硫反应器) 及加氢精制催化剂 HDMS-100 (该反应器即为加氢精制反应器), 对原料油 B 按照如下步骤进行加氢脱硫:

[0080] (1) 在加氢反应器中, 在临氢反应条件下, 将原料油 B 与氢气和加氢催化剂接触, 得到临氢反应产物(性质见表 2); 临氢反应条件与实施例 1 相同;

[0081] (2) 在加氢脱硫反应器中, 在加氢脱硫反应条件下, 将所述临氢反应产物与氢气和加氢脱硫催化剂接触, 得到加氢脱硫反应产物(性质见表 2); 加氢脱硫反应条件除温度为 260℃ 外, 其余条件与实施例 1 相同;

[0082] (3) 在加氢精制反应器中, 在加氢精制条件下, 将所述加氢脱硫反应产物与氢气和加氢精制催化剂接触;

[0083] 加氢精制反应条件如下:

[0084] 温度 =320℃

[0085] 压力 =2.0MPa

[0086] 液时空速 =3h⁻¹

[0087] 氢油体积比 =400:1

[0088] 将所述加氢精制后的产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质, 将所述液相物质进行气提得到低硫含量的汽油(性质见表 2), 将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

[0089] 表 2

[0090]

项 目	原料油 B	临氢反应产物	加氢脱硫产物	低硫含量汽油
密度(20℃), g·cm ⁻³	0.7300	0.7310	0.7310	0.7300
硫, μg/g	450	445	50	10
硫醇硫, μg/g	60	7	12	6
RON	93.0	93.2	91.8	91.5

[0091]

饱和烷烃, 体积%	45.9	45.6	51.5	53.2
芳烃, 体积%	22.1	22.4	22.5	22.9
烯烃, 体积%	32.0	31.0	26.0	23.9
甲基-1-丁烯, 质量 %	2.2	0.6	-	-
甲基-2-丁烯, 质量 %	4.8	6.2	-	-
二烯烃, gI/100g	1.7	0.14	-	-
脱硫率, %	-	-	-	97.8
烯烃饱和度, %	-	3.1	-	25.0
Δ RON*	-	0.2	-1.2	-1.5
馏程, °C				
IBP	39	38	40	40
10%	50	51	50	50
50%	90	93	91	91
90%	165	165	165	165
EBP	190	192	194	194

[0092] * Δ RON= 相应产物的 RON 值 - 原料油 B 的 RON 值

[0093] 由表 2 的数据可以看出, 经过步骤(1), 原料油 B 中的二烯烃含量由 1.7gI/100g 降至 0.14gI/100g, 烯烃饱和度为 3.1%, 其中, 72.7 质量 % 的甲基-1-丁烯转化为甲基-2-丁烯;

[0094] 经过步骤(2)和步骤(3)的加氢脱硫及加氢精制过程, 脱硫率为 97.8%;

[0095] 进一步, 由表 2 的数据可以看出, 对于相对较高硫含量及烯烃含量的原料油 B, 按照本发明的方法所得低硫含量汽油产品硫含量为 10 μ g/g, 其中, 硫醇硫为 6 μ g/g, 且相比原料 B 的 RON 损失为 1.5 单位。

[0096] 实施例 3

[0097] 按照图 1 所示流程进行加氢脱硫(其中加氢脱硫与加氢精制在一个反应器中进行), 在有两个串联的反应器的 200ml 小型加氢评价装置中, 第一个反应器中装入北京海顺德钛催化剂有限公司生产的选择性加氢催化剂 HDDO-100(加氢反应器), 第二个反应器上部装填该公司生产的选择性加氢脱硫催化剂 HDOS-200, 下部装填该公司生产的加氢精制催化剂 HDMS-100, 第二个反应器为加氢脱硫-加氢精制反应器; 对原料油 C 按如下步骤进行加氢脱硫:

[0098] (1) 在加氢反应器中, 在临氢反应条件下, 将原料油 C 与氢气和选择性加氢催化剂接触, 得到临氢反应产物(性质见表 3); 临氢反应条件除温度为 150°C 外, 其余条件与实施例

2 相同；

[0099] (2) 在加氢脱硫反应器 - 加氢精制反应器中, 在加氢脱硫反应条件下, 将所述临氢反应产物与氢气和加氢脱硫催化剂接触, 得到加氢脱硫后的产物; 加氢脱硫反应条件除温度为 280℃ 外, 其余条件与实施例 2 相同;

[0100] (3) 在加氢脱硫反应器 - 加氢精制反应器中, 在加氢精制条件下, 将所述加氢脱硫后的产物与氢气和加氢精制催化剂接触; 加氢精制反应条件与实施例 2 相同;

[0101] 将所述加氢精制后的产物降温后进行气液分离得到含有硫化氢的气体和液相物质, 将所述液相物质进行气提得到低硫含量的汽油(性质见表 3), 将所述含有硫化氢的气体脱硫化氢得到基本脱除硫化氢的气体。

[0102] 表 3

[0103]

项 目	原料油 C	临氢反应产物	低硫含量汽油
密度 (20℃), g·cm ⁻³	0.7147	0.7147	0.7150
硫, μg/g	600	600	10
硫醇硫, μg/g	47	9	8
RON	91.0	91.2	89.0
饱和烷烃, 体积%	43.0	44.6	54.3

[0104]

芳烃, 体积%	16.6	16.9	17.6
烯烃, 体积%	40.4	38.5	28.1
甲基-1-丁烯, 质量%	2.9	0.8	-
甲基-2-丁烯, 质量%	5.2	7.3	-
烯烃, 体积%	41	39	29
二烯烃, g/100g	1.8	0.18	-
脱硫率, %	-	-	98.3
烯烃饱和率, %	-	4.7	29.3
△RON*	-	0.2	-2.0
馏程, °C			
IBP	39	38	40
10%	58	57	57
50%	86	88	86
90%	150	150	149
EBP	170	171	173

[0105] * Δ RON= 相应的产物的 RON 值 - 原料油 C 的 RON 值

[0106] 由表 3 的数据可以看出, 经过步骤(1), 原料油 C 中的二烯烃含量由 1.8gI/100g 降至 0.18gI/100g; 且烯烃饱和率为 4.7%; 其中, 72.4 重量% 的甲基-1-丁烯转化为甲基-2-丁烯;

[0107] 经过步骤(2)和步骤(3)的加氢脱硫及加氢精制过程, 脱硫率为 98.3%;

[0108] 进一步, 由表 3 的数据可以看出, 对于相对较高硫含量及烯烃含量的原料油 C, 按照本发明的方法所得低硫含量汽油产品硫含量为 10 μ g/g, 其中, 硫醇硫为 8 μ g/g, 且相比原料油 C 的 RON 损失为 2.0 单位。

[0109] 实施例 4

[0110] 按照实施例 3 的方法进行加氢脱硫, 不同的是, 将得到的低硫含量汽油再循环到装置的进料口, 即加氢反应器的进料口(其中, 再循环量为待处理原料量即原料油 C 量的 0.3-2 倍, 具体见表 4), 并适当调整步骤(2)中加氢脱硫反应器中的加氢脱硫反应的温度(具体见表 4), 使得到的低硫含量的汽油产品硫含量约为 10 μ g/g (具体性质见表 4)。

[0111] 表 4

[0112]

再循环比	0.3	0.5	1	2
加氢脱硫反应器的入口烯烃含量, 体积%	38.3	37.4	36.3	34.7
加氢脱硫反应温度, $^{\circ}$ C	280	281	282	285
低硫含量的汽油产品				
硫, μ g/g	10	10	10	10
硫醇硫, μ g/g	7	6	5	4
RON	89.2	89.5	89.6	89.6
烯烃, 体积%	29.5	30	31.5	31.5
Δ RON*	-1.8	-1.5	-1.4	-1.4

[0113] * Δ RON= 相应产物的 RON 值 - 原料油 C 的 RON 值

[0114] 由表 4 的数据可以看出, 在不同再循环比(再循环量 / 待处理原料量)的条件下, 加氢脱硫反应器入口的烯烃含量相比原料 C 的 40.4 体积% 烯烃含量都有不同程度下降, 且在控制低硫含量的汽油产品中硫含量在 10 μ g/g 的条件下, 以再循环一部分低硫含量的汽油的方式操作加氢反应器, 可以使得到的低硫含量汽油产品烯烃含量较高, 从而使低硫含量的汽油产品辛烷值损失变小, 相比实施例 3, RON 损失最多可减少 0.6 单位。

[0115] 对比例 1

[0116] (1) 按照传统的汽油选择加氢脱硫工艺方法, 在加氢反应器中, 在加氢反应条件下, 将原料油 C 与氢气和选择性加氢催化剂接触得到加氢反应后的产物, 其中选择性加氢催化剂为 HDD0-100。

[0117] 加氢反应条件如下：

[0118] 温度 =150℃

[0119] 压力 =2.2MPa

[0120] 液空速 =3h⁻¹

[0121] 氢油体积比 =10:1

[0122] (2) 将所述加氢反应后的产物按照轻重组分质量比例 4:6 分馏切割成轻汽油 (LCN) 和重汽油 (HCN); 在加氢脱硫反应器中, 在加氢脱硫反应条件下, 将 HCN 与氢气和选择性加氢脱硫催化剂接触进行加氢脱硫反应, 得到脱硫后的 HCN, 其中, 选择性加氢脱硫催化剂为 HDOS-200。

[0123] 加氢脱硫反应条件如下：

[0124] 温度 =280℃

[0125] 压力 =2.0MPa

[0126] 液空速 =3h⁻¹

[0127] 氢油体积比 =400:1

[0128] 然后将加氢脱硫处理后的 HCN 再与 LCN 混合后得到低硫含量汽油产品, 其中, 原料油 C、轻汽油 (LCN)、重汽油 (HCN)、脱硫后的 HCN 及低硫含量的汽油产品的主要性质列于表 5。

[0129] 表 5

[0130]

项 目	原料油 C	LCN	HCN	脱硫后的 HCN	低硫含量汽油产品*
比例, 重量%	100	40	60	60	100
密度 (20℃), g·cm ⁻³	0.7147	0.6536	0.7516	0.7520	0.7150
硫, μg/g	600	45	811	45	45
硫醇硫, μg/g	47	2	14	12	8
RON	91.0	\	87.2	84.3	89.6

[0131]

饱和烷烃, 体积%	43.0	-	-	-	52.1
芳烃, 体积%	16.6	-	-	-	17.4
烯烃, 体积%	40.4	-	-	-	30.5
脱硫率, %	-	-	-	-	92.5
烯烃饱和率, %	-	-	-	-	24.5
△RON	-	-	-	-	-1.4

[0132] * 低硫含量的汽油产品 =LCN+ 脱硫后的 HCN, Δ RON= 低硫含量汽油产品的 RON 值 - 原料油 C 的 RON 值。

[0133] 由表 10 的数据可以看出, 所得低硫含量的汽油产品含有 45 μ g/g 的硫, 其中, 硫醇硫含量为 8 μ g/g, 且相比原料 C 的 RON 损失为 1.4 单位。

[0134] 对比例 2

[0135] 按照对比例 1 的方法进行原料油 C 的加氢脱硫, 不同的是: 切割轻重汽油, 使得轻汽油与重汽油的质量比为 2:8, 且重汽油加氢脱硫的温度为 290 $^{\circ}$ C。

[0136] 其中, 原料油 C、轻汽油 (LCN)、重汽油 (HCN)、脱硫后的 HCN 及低硫含量的汽油产品的主要性质列于表 6。

[0137] 表 6

[0138]

项 目	原料油 C	LCN	HCN	脱硫后的 HCN	低硫含量汽油产品*
比例, 重量%	100	20	80	80	100
密度 (20 $^{\circ}$ C), g \cdot cm $^{-3}$	0.7147	0.6450	0.7450	0.7450	0.7150
硫, μ g/g	600	10	748	10	10
硫醇硫, μ g/g	47	2	12	7	6
RON	91.0	-	90.0	87.0	88.6
饱和烷烃, 体积%	43.0	-	-	-	-
芳烃, 体积%	16.6	-	-	-	-

[0139]

烯烃, 体积%	40.4	-	-	-	26.0
脱硫率, %	-	-	-	-	98.3
烯烃饱和率, %	-	-	-	-	35.6
Δ RON	-	-	-	-	-2.4

[0140] * 低硫含量的汽油产品 =LCN+ 脱硫后的 HCN, Δ RON= 低硫含量的汽油产品的 RON 值 - 原料油 C 的 RON 值。

[0141] 由表 6 的数据可以看出, 所得低硫含量的汽油产品含有 10 μ g/g 的硫, 其中, 硫醇硫含量为 6 μ g/g, 且相比原料 C 的 RON 损失为 2.4 单位。

[0142] 由此可见, 依照以往传统技术的对比例 1 及对比例 2 的方法进行加氢脱硫, 当原料油 C 的硫含量从 600 μ g/g 降低至 45 μ g/g 及 10 μ g/g 时, 其辛烷值 RON 损失分别为 1.4 单位和 2.4 单位。而按照本发明的方法, 对于实施例中的所有原料油处理后的脱硫汽油硫含量都可达到 10 μ g/g, 同时辛烷值 RON 损失不超过 2.0 单位, 产品的收率大于 99 重量%。并

且本发明的方法无需将原料油进行切割,工艺流程简单且节约了大量的分馏切割所需的能耗,由此可见,本发明的方法非常适合于工业应用。

[0143] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0144] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。

[0145] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

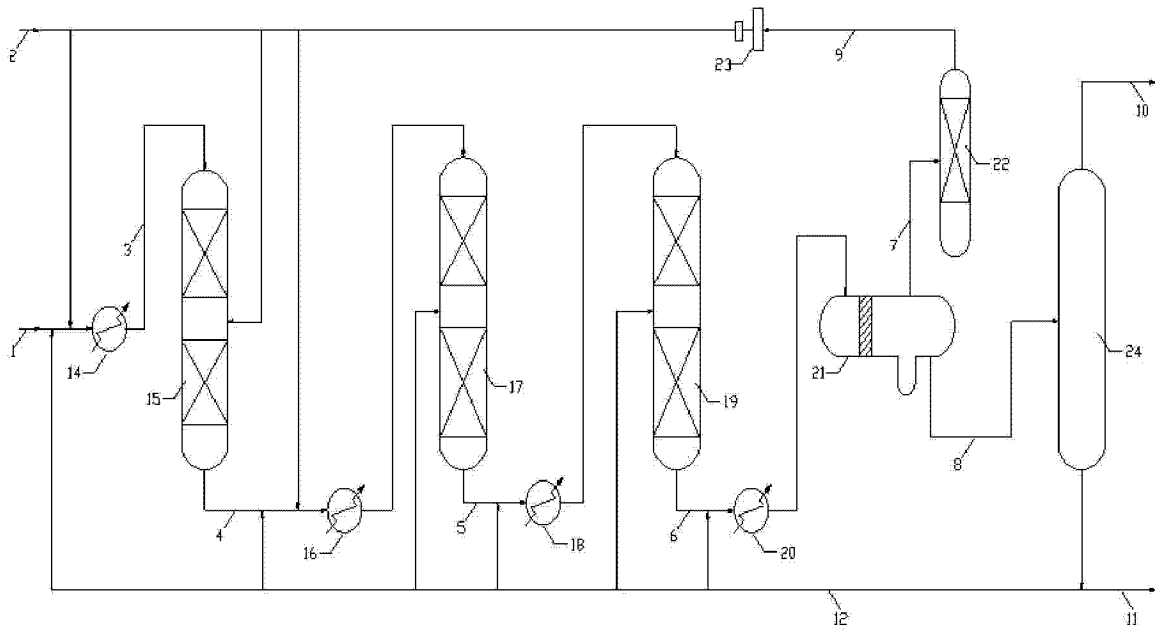


图 1