



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101275085 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 25

(21) 申请号 200710064982. 0

CN 1465668 A, 全文.

(22) 申请日 2007. 03. 30

CN 1521241 A, 2004. 08. 18, 全文.

US 6623627 B1, 2003. 09. 23, 全文.

(73) 专利权人 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

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

审查员 杨颖

(72) 发明人 潘光成 陶志平 吴明清 李涛

董伟 张小云

(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 67/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3957625 A, 1976. 03. 18, 全文.

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种汽油脱硫的组合方法

(57) 摘要

本发明提供一种汽油脱硫的组合方法,包括:将汽油切割为轻、重两部分馏分,重馏分又分成大、小两部分流体;对轻馏分进行碱液抽提;在氧化剂作用下使碱液再生;再生碱液与二硫化物的混合物与小部分重馏分接触,二硫化物被抽提入重馏分中;含有二硫化物的小部分重馏分与再生碱液的混合物沉降分离后与大部分重馏分混合,进行选择性加氢脱硫反应;脱硫后重馏分与脱硫醇后的轻馏分混合,脱除加氢过程中新生成的硫醇而成为产品。本发明提供的组合方法使用一小部分重馏分吸收轻馏分碱液抽提过程中生成的二硫化物,不使用其它烃类溶剂,也不另选加氢装置进行处理,降低了加工成本;此外,再生碱液中的微量氧气也可被脱除,从而提高了碱液抽提的效率。

1. 一种汽油脱硫的组合方法,包括:

1) 将汽油切割为轻、重两部分馏分,汽油的分馏切割温度在 50 ~ 120°C 之间,轻馏分与重馏分的收率分别为汽油原料的 30 ~ 60 重%和 40 ~ 70 重%,重馏分又分成大、小两部分流体,小部分重馏分与大部分重馏分的重量收率比为 1 : 1 ~ 500 ;

2) 使轻馏分与碱液接触,轻馏分中的硫醇被抽提入碱液中生成硫醇盐 ;

3) 使碱液中的硫醇盐在空气及金属酞菁催化剂的作用下,氧化成二硫化物,使碱液再生 ;

4) 再生碱液与二硫化物的混合物与来自步骤 1) 的小部分重馏分接触,二硫化物被抽提入重馏分中 ;

5) 含有二硫化物的小部分重馏分与再生碱液的混合物沉降分离后,再生碱液返回步骤 2) ;

6) 含有二硫化物的小部分重馏分与大部分重馏分混合,进行选择性加氢脱硫反应 ;

7) 来自步骤 6) 的脱硫后重馏分与来自步骤 2) 的脱硫醇后的轻馏分混合,脱除加氢过程中新生成的硫醇而成为产品 ;或者来自步骤 6) 的脱硫后重馏分脱除硫化氢后再脱除加氢过程中新生成的硫醇,之后与来自步骤 2) 的脱硫醇后的轻馏分混合变成产品。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所说的汽油原料选自:催化裂化汽油、催化裂解汽油、直馏汽油、焦化汽油、裂解汽油、热裂化汽油或其混合物。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述汽油的分馏切割温度在 60 ~ 100°C 之间。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,小部分重馏分与大部分重馏分的重量收率比为 1 : 1 ~ 100。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,抽提的温度在 25 ~ 100°C 之间,压力在 0.1 ~ 2.0MPa 之间,所采用的碱液体积相对于轻馏分体积而言在 1 ~ 50%之间。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所使用的碱液为碱金属氢氧化物的水溶液。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,碱液为约 1 ~ 50% (重量) 的氢氧化钠溶液。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 3) 多余空气从氧化系统的顶部释放。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述金属酞菁催化剂为酞菁钴类化合物。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所注入的空气量至少等于使碱液中所含硫醇盐氧化成二硫化物所需的化学计算量,所注入的催化剂在碱液中的含量为 5 ~ 1000ppm。

11. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 4) 小部分重馏分与再生碱液的体积比 1 : 1 ~ 1 : 100。

12. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 4) 小部分重馏分与再生碱液的体积比 1 : 1 ~ 1 : 50。

13. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 6) 小部分重馏分经聚结处理脱除所含微量碱液及其它杂质后与来自分馏系统的大部分重馏分混合。

14. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 6) 小部分重馏分循环用于抽提碱液中的二硫化物,在聚结处理之后与大部分重馏分混合。

一种汽油脱硫的组合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种汽油脱硫的方法,具体地说,是涉及一种催化裂化汽油通过加氢与非加氢方式进行脱硫的组合方法。

背景技术

[0002] 众所周知,汽车尾气中有毒有害物质的排放严重影响着空气质量,为此,世界各国都对作为发动机燃料的油品质量限定了越来越严格的标准,尤其在硫含量方面日益趋于严格的限定。众所周知,汽油中的硫主要来自于催化裂化(FCC)汽油。随着FCC加工的原料向重质化方向发展,将导致FCC汽油的硫含量进一步增高。因此,降低FCC汽油的硫含量是降低成品汽油硫含量的关键所在。

[0003] 汽油中的硫包括硫醇类、硫醚类、二硫醚类及噻吩类(包括噻吩及噻吩衍生物)等。作为燃料的汽油标准中,其硫醇硫含量及总硫含量被规定了最高限值。当硫醇硫含量超标或总硫含量超标时必须对汽油进行脱硫醇或脱硫精制。

[0004] 在脱硫醇方面,碱液抽提是一种精制烃类物料的传统方法,广泛应用于液化石油气、汽油、柴油、石脑油、烷烃、烯烃等烃类物料的处理,其方法是将烃类流体与碱液接触,烃流中的硫醇通过与碱液反应生成硫醇盐而从油品中脱除。而含有硫醇盐的碱液如果直接排放既不经济也不符合环保要求。通常使用氧化的方法使硫醇盐氧化成二硫化物从而使含有硫醇盐的碱液得到再生(参阅美国专利US2853432、2921020、4705620)。通过在使用过的碱液中注入空气及氧化催化剂,溶解在碱液中的硫醇盐被氧化成二硫化物,由此使碱液再生,再生后的碱液通过沉降分离或烃类溶剂抽提再生碱液中二硫化物后继续使用(参阅美国专利US3574093、4666689),由此大大减少废碱的排放。

[0005] 采用传统的抽提工艺处理轻馏分时,碱液再生过程中所产生的二硫化物通常用重整石脑油抽提脱除,抽提有二硫化物的重整石脑油需要送出装置外到重整装置处理。而且,由于碱液再生时通入的含氧空气通常大为过量,并且过量空气通常与碱液一起流入相分离系统,在相分离系统释放出来。这样做有两个缺点:一是流入相分离系统的空气易在碱液中形成气泡影响再生碱液与二硫化物相或含二硫化物的溶剂相的沉降分离,使得再生碱液中仍夹带有二硫化物或含二硫化物的溶剂,在再生碱液返回抽提系统循环使用时会将二硫化物反抽提到轻馏分中,难以达到用碱液处理馏分油进行脱硫的目的;二是经释放空气后再生碱液所含有的微量空气难以完全脱除,在再生碱液返回抽提系统循环使用时,轻馏分中的至少一部分硫醇在碱液中的微量空气及随碱液循环的氧化催化剂的作用下生成二硫化物仍留在轻馏分中却未被吸收入碱液中,如此脱硫效果也会降低。

[0006] 因此,对该方法的改进主要集中在二硫化物与再生碱液的分离上(参阅美国专利US4705620、US4362614和US3574093)。此外,美国专利US2921020还利用再生碱液中残留的氧气和氧化催化剂对经抽提处理的烃流进行二次处理,以进一步脱除烃流中残存的硫醇。

[0007] 在汽油脱硫方面,方法很多。其中,加氢处理是一种通常被选择的方法,因为加氢处理很容易将汽油中的硫脱去。然而,在加氢过程中,汽油中的烯烃容易转化为低辛烷值组

分,从而使得加氢处理往往伴随着较大的辛烷值损失。为了避免辛烷值损失,有许多与加氢有关的脱硫方法被开发出来。

[0008] USP3957625 报道了一种汽油脱硫的方法。所述方法是将汽油切割为轻重两部分,通过对重汽油馏分进行选择性加氢处理的方式而降低汽油中的硫含量(汽油中的烯烃含量较少降低)。

[0009] USP6610197B2 报道了一种汽油脱硫的方法。所述方法是将汽油切割为轻重两部分,对轻馏分进行非加氢处理,对重馏分进行加氢处理,以此来降低汽油中的硫含量。

[0010] USP6623627B1 报道了一种低硫汽油的生产方法。所述方法是将汽油切割为低、中、高沸点三部分馏分,其中含硫醇的低沸点馏分与碱液接触选择性脱除硫醇,含噻吩的中沸点馏分通过抽提进行脱硫,中沸点馏分的含噻吩的抽提液与高沸点馏分在加氢脱硫区进行脱硫反应,由此制得硫含量降低的汽油产品。

[0011] CN02121594.4 报道了一种生产低硫汽油的方法。所述方法是将汽油切割为轻、重两部分馏分,轻馏分采用碱液抽提的方式处理,重馏分采用选择性加氢的方式处理。

发明内容

[0012] 本发明的目的就在于克服现有技术的上述缺点,提供一种改进的汽油脱硫的组合方法。

[0013] 本发明提供的汽油脱硫的组合方法包括:

[0014] 1) 将汽油切割为轻、重两部分馏分,重馏分又分成大、小两部分流体,小部分重馏分与大部分重馏分的重量比例为 1:1 ~ 500;

[0015] 2) 轻馏分与碱液接触,轻馏分中的硫醇被抽提入碱液中生成硫醇盐;

[0016] 3) 使碱液中的硫醇盐在空气及金属酞菁催化剂的作用下,氧化成二硫化物,使碱液再生;

[0017] 4) 再生碱液与二硫化物的混合物与来自步骤 1) 的小部分重馏分接触,二硫化物被抽提入重馏分中;

[0018] 5) 含有二硫化物的小部分重馏分与再生碱液的混合物沉降分离后,再生碱液返回步骤 2);

[0019] 6) 含有二硫化物的小部分重馏分与大部分重馏分混合,在选择性加氢催化剂的作用下进行选择加氢脱硫反应;

[0020] 7) 来自步骤 6) 的脱硫后重馏分与来自步骤 2) 的脱硫醇后的轻馏分混合,脱除加氢过程中新生成的硫醇而成为产品;或者来自步骤 6) 的脱硫后重馏分脱除硫化氢后再脱除加氢过程中新生成的硫醇,之后与来自步骤 2) 的脱硫醇后的轻馏分混合变成产品。

[0021] 本发明提供的方法从流程上说包括相连续的分馏系统、抽提系统、氧化系统、相分离系统、加氢系统以及脱臭系统。相分离系统具体又包括三个系统——分离脱除系统、沉降分离系统和聚结脱除系统。

[0022] 具体地说,本发明提供的汽油脱硫的组合方法包括以下步骤:

[0023] 1) 通过分馏塔将汽油切割为轻、重两部分馏分,重馏分又分成大、小两部分流体,其中轻馏分集中了汽油中的大部分硫醇与烯烃,重馏分集中了汽油中的大部分其它硫化物并含有少量硫醇。

[0024] 所涉及的汽油原料包括：催化裂化 (FCC) 汽油、催化裂解汽油、直馏汽油、焦化汽油、裂解汽油、热裂化汽油或其混合物。

[0025] 所述汽油的分馏切割温度在 50 ~ 120℃ 之间，优选 60 ~ 100℃ 之间，轻馏分与重馏分的收率分别为汽油原料的 30 ~ 60 重% 和 40 ~ 70 重%。小部分重馏分与大部分重馏分的重量比例为 1:1 ~ 500，优选 1:1 ~ 100。

[0026] 2) 含硫醇与烯烃的轻馏分与基本上不含二硫化物的碱液在抽提系统接触，轻馏分中的硫醇吸收入碱液中生成硫醇盐，脱除硫醇且硫含量降低的轻馏分与抽提碱液分离后流出。

[0027] 抽提系统的操作温度在 5 ~ 100℃ 之间，优选在 25 ~ 75℃ 之间，所采用的压力通常在 0.1 ~ 2.0MPa 之间。所采用的碱液体积相对于轻馏分体积而言在 1 ~ 50% 之间，优选在 5 ~ 40% 之间。

[0028] 本发明所使用的碱液包括任何已知的具有从汽油中抽提硫醇能力的碱性试剂。理想的碱液一般为碱金属氢氧化物的水溶液，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。如果需要的话，可以使用氢氧化钙、氢氧化钡等碱土金属氢氧化物的水溶液、氨水以及有机季铵碱的水溶液。碱性试剂中可以加入助剂，如低碳醇：甲醇、乙醇、异丙醇等，含氮、磷、氧、硫、砷、锑的镡类化合物以及碱性氮化物等。供本发明使用的特别理想的碱液为约 1 ~ 50% (重量) 的氢氧化钠溶液，优选使用 5 ~ 25% (重量) 的氢氧化钠溶液。

[0029] 3) 来自抽提系统的含硫醇盐的碱液流入氧化系统，在所注入的净化空气及金属酞菁催化剂的作用下，碱液中的硫醇盐被氧化成二硫化物，碱液得以再生，多余空气从氧化系统的顶部释放。

[0030] 氧化系统中使用的催化剂为金属酞菁催化剂，优选酞菁钴类化合物如磺化酞菁钴作为氧化催化剂。酞菁钴类催化剂可以通过溶解在碱液中或在碱液中形成稳定的乳状液而使用，也可以通过负载在多孔性材料如活性炭上以固定床的形式而使用，优选采用前一方式使用催化剂。所使用的氧化硫醇盐为二硫化物的氧化剂来自空气中的氧。经氧化系统处理后，碱液中的硫醇盐转化成二硫化物，碱液因此再生。所注入的空气为净化空气，空气量至少等于使碱液中所含硫醇盐氧化成二硫化物所需的化学计算量，通常为化学计算量的 2 ~ 4 倍，所注入的催化剂在碱液中的含量为 5 ~ 1000ppm，优选 10 ~ 400ppm。氧化系统的压力在 0.1 ~ 2.0MPa 之间，且一般低于抽提系统的压力。

[0031] 在氧化系统之前注入的空气流经氧化系统后在氧化系统顶部释放出去。如果可能的话，可在氧化系统顶部设置轻烃回收装置，用于回收碱液中随空气流出的微量轻烃，而不是随再生碱液流入相分离系统释放。在氧化系统之前加入的金属酞菁催化剂随碱液一起流动并循环。

[0032] 4) 来自氧化系统的再生碱液与二硫化物及微量氧气的混合物流入相分离系统的分离脱除系统，与来自汽油分馏系统的小部分重馏分接触，碱液中的二硫化物被抽提入重馏分中，同时，释放空气后的再生碱液中若还存在微量氧气，可在碱液中的金属酞菁催化剂的作用下与重馏分中的硫醇反应而被脱除。

[0033] 分离脱除系统可以采用简单的立式塔、罐或类似容器，也可以采用含有合适接触装置的立式塔、罐或类似容器。接触可以采用为人所知的各种方式，如并流、逆流或以活性炭为介质的固定床方式。分离脱除系统的温度相当于流入的混有二硫化物的再生碱液的温

度,在 5 ~ 100℃之间,优选在 25 ~ 75℃之间。分离脱除系统的压力在 0.1 ~ 2.0MPa 之间,且一般低于氧化系统的压力。小部分重馏分与再生碱液的体积比 1:1 ~ 1:100,优选 1:1 ~ 1:50。

[0034] 5) 来自分离脱除系统的含有二硫化物的小部分重馏分与分离出二硫化物并脱除微量氧气的再生碱液的混合物流入沉降分离系统。沉降分离后,再生碱液返回抽提系统继续抽提轻馏分中的硫醇,而含有二硫化物的小部分重馏分可再次用于抽提碱液中的二硫化物。

[0035] 在沉降分离系统,通常使用如钢丝、砂、玻璃等填料作为聚结剂以促进二硫化物聚结到油相中,并且通常使用 0.5 ~ 2.0 小时的停留时间,以进一步促进相的分离。沉降分离系统和聚结脱除系统的温度与压力分别为自然温度和自然压力。

[0036] 6) 来自沉降分离系统的含有二硫化物的小部分重馏分经过聚结脱除系统处理脱除所含微量碱液及其它杂质后与大部分重馏分混合,也可在聚结处理之前循环用于抽提碱液中的二硫化物,之后与其余来自分馏系统的大部分重馏分混合,流入加氢系统在选择性加氢催化剂的作用下进行选择性加氢脱硫反应。

[0037] 所述加氢催化剂及加氢条件参照专利文献 CN02121594.4,加氢催化剂是负载在无定型氧化铝或硅铝载体上的 VIB 或 VIII 族非贵金属催化剂,优选的催化剂含有钼和 / 或钨、镍和 / 或钴、助剂镁、大孔和中孔沸石中的一种或几种及氧化铝基质,以氧化物计并以催化剂总重量为基准,所述钼和 / 或钨的含量为 3 ~ 20 重%、镍和 / 或钴的含量为 0.3 ~ 2 重%、助剂镁含量为 1 ~ 7 重%,所述沸石的含量为 5 ~ 60 重%。所述选择性加氢脱硫的条件为:氢分压 1.0 ~ 3.2MPa,反应温度 200 ~ 300℃,液时空速 2.0 ~ 6.0h⁻¹,氢油体积比 200 ~ 600。

[0038] 7) 来自加氢系统的脱硫后重馏分与来自抽提系统的抽提脱硫醇后的轻馏分混合,然后进入固定床脱臭系统在固定床金属酞菁催化剂作用下脱除加氢过程中新生成的硫醇而成为产品。或者经气提脱除硫化氢后加氢重馏分也可直接进入固定床脱臭系统脱除加氢过程中新生成的硫醇,之后与来自抽提系统的抽提脱硫醇后的轻馏分混合变成产品。

[0039] 所述固定床脱臭方法是在氧气和碱性试剂的存在下,将汽油与催化量的以多孔性材料为载体的正负离子对型金属酞菁催化剂接触,进行反应。固定床脱臭系统的压力在 0.1 ~ 2.0MPa 之间,最佳操作压力在 0.2 ~ 0.8MPa 之间。固定床脱臭系统的温度在 5 ~ 100℃之间,优选在 25 ~ 75℃之间,液时空速为 1 ~ 8h⁻¹,优选 1 ~ 4h⁻¹。

[0040] 所述碱性试剂选自无机碱液和 / 或碱性有机化合物的水溶液,理想的无机碱液一般为碱金属氢氧化物的水溶液,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。如果需要的话,可以使用氢氧化钙、氢氧化钡等碱土金属氢氧化物的水溶液、氨水等,所述碱性有机化合物的水溶液优选有机季铵碱的水溶液。

[0041] 所述固定床脱臭反应同时优选在活化剂存在的情况下进行,所述活化剂为极性化合物和 / 或鎘类化合物的混合物,所述极性化合物可以是水、选自甲醇、乙醇和 / 或异丙醇的低碳醇、及如烷基胺类、羟烷基胺类的碱性氮化合物。所述鎘类化合物可以是季铵类化合物、磷鎘类化合物、砷鎘类化合物、锑鎘类化合物、氧鎘类化合物及碲鎘类化合物等,作为阳离子的原子分别是 N、P、As、Sb、O 和 S 等,优选季铵盐和 / 或季铵碱。所述活化剂占待处理汽油中的含量在 10 ~ 10000ppm 之间,优选 50 ~ 800ppm 之间。所述碱性试剂与所述活化

剂可以与待处理汽油混合后使用,也可以预先浸渍或吸附在催化剂载体上与金属酞菁一起使用。

[0042] 所述固定床脱臭催化剂是以多孔性材料为载体,负载占催化剂总重的 0.1 ~ 10 重%,优选 0.1 ~ 3.0 重%的金属酞菁构成的。当所述碱性试剂与所述活化剂预先浸渍或吸附在催化剂载体上时,其重量占催化剂总重的 0.1 ~ 80 重%,优选 0.1 ~ 60 重%。

[0043] 所述金属酞菁优选正负离子对型金属酞菁,由具有正离子基团的金属酞菁和具有负离子基团的金属酞菁所构成。金属酞菁选自镁酞菁、钛酞菁、钪酞菁、钒酞菁、钽酞菁、钼酞菁、锰酞菁、铁酞菁、钴酞菁、铂酞菁、钨酞菁、铜酞菁、银酞菁、锌酞菁、锡酞菁等,优选钴酞菁与钒酞菁。所述金属酞菁选自金属酞菁的磺酸盐、羧酸盐及季铵盐、鎓类化合物等。所述具有正离子基团的金属酞菁选自金属酞菁的磺酸盐、羧酸盐,优选钴酞菁的磺酸盐,包括钴酞菁的单磺酸盐(单磺化酞菁钴)、钴酞菁的双磺酸盐(双磺化酞菁钴)、钴酞菁的三磺酸盐(三磺化酞菁钴)、钴酞菁的四磺酸盐(四磺化酞菁钴)中的一种或其中任意混合物。所述具有负离子基团的金属酞菁选自金属酞菁的季铵盐、鎓类化合物,优选钴酞菁的季铵盐,其通式为 $\text{CoPc}[\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)\text{A}]_a$,其中 Pc 为通用的表示酞菁基本结构的符号, R_1 、 R_2 、 R_3 为相同或不同的具有 1 ~ 3 个碳原子的烷基,A 为卤素阴离子,最优选的为 I^- ,a 为季铵化度,其值为 1 ~ 4,最优选的为 4。

[0044] 所述作为脱臭催化剂载体的多孔性材料选自含铝、硅、碱土金属、过渡金属、稀土金属及碳的物质,如氧化铝、氧化硅、硅铝酸盐、氧化钙、氧化镁、氧化钛、天然及人造粘土、天然及人造沸石、来自矿物材料(如煤与石油等)、植物材料(如木屑、果壳果核等)及合成树脂等的碳质材料等,优选活性炭。多孔性载体的比表面在 $10 \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 之间,优选 $100 \sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0045] 本发明提供的汽油脱硫组合工艺具有以下优点:

[0046] 从切割出的重馏分中分出一小部分重馏分,用于将轻馏分碱液抽提过程中所生成的二硫化物吸收进来,并在本组合工艺之内处理,一方面可避免选用本组合工艺外的其它烃类溶剂(如石脑油、喷气燃料等)用于抽提这部分二硫化物,并另选加氢装置进行处理,从而避免加工成本增加,另一方面,由于这一小部分重馏分含有一定量的硫醇,在抽提再生碱液中的二硫化物时,若再生碱液中还存在微量氧气,可在碱液中的金属酞菁催化剂的作用下与重馏分中的硫醇反应而被脱除,从而有效避免再生碱液返回轻馏分碱液抽提系统连续使用时因微量氧的存在使得再生碱液重吸收轻馏分中硫醇的效率降低。

附图说明

[0047] 附图为本发明方法的流程示意图。附图仅仅表示优选的流程图,而未给出有关容器、加热器、冷却器、泵、压缩器、混合器、阀、工艺过程的控制设备等详情,即只表示出对熟知本技术领域的人们了解本发明来说是基本的或非显而易见的设备情况。

[0048] 现在就附图作详细的介绍。原料汽油经过管线 1 进入分馏系统 2,汽油轻馏分经管线 4 流出,汽油重馏分从管线 3 流出后分成两部分流体流入管线 6 与管线 5。来自分馏系统的汽油轻馏分经管线 4 进入抽提系统 7。新鲜碱液或含金属酞菁催化剂的碱液经管线 10 进入抽提系统 7,轻馏分与碱液在抽提系统 7 对流接触。被碱液抽提硫醇而脱硫的轻馏分通过管线 8 离开抽提系统 7。

[0049] 富含硫醇盐的碱液经管线 9 流入氧化系统 13, 并和经管线 11 进入氧化系统 13 的氧化剂(空气中的氧)混合。通常,如需要时,新鲜的碱液及催化剂可以经管线 12 输入。流入氧化系统 13 的空气从氧化系统的顶部释放。

[0050] 来自氧化系统 13 的再生碱液、二硫化物及残存空气的混合物经管线 14 与来自分馏系统 2 的小部分重馏分(经管线 6)混合流入到相分离系统的分离脱除系统 15。

[0051] 来自分离脱除系统 15 的油碱混合物从管线 16 流入相分离系统的沉降分离系统 17。沉降分离后,再生碱液从管线 18 流出并经管线 10 返回抽提系统循环使用,而基本上和碱液相不混合的含二硫化物的重馏分相经管线 19 流出,即可经管线 20 流入管线 6 中返回分离脱除系统 15 连续用于抽提碱液中的二硫化物,也可经管线 21 直接流入聚结脱除系统 22。

[0052] 所述含二硫化物的重馏分相经管线 24 流出聚结脱除系统 22(脱除可能携带的微量碱液并经管线 23 排出),并与来自管线 5 的来自分馏系统 2 的其余大部分重馏分再混合,然后与来自管线 26 的氢气经管线 25 一起流入加氢系统 27。

[0053] 所述重馏分与氢气在选择性加氢催化剂的作用下接触进行选择性的加氢脱硫反应,经气提脱除硫化氢后流出加氢系统 27。

[0054] 所述来自加氢系统 27 的经气提后的加氢重馏分经管线 28 与来自管线 8 的抽提脱除硫醇的轻馏分相混合,并和来自管线 29 的氧化剂(空气中的氧)及来自管线 30 的活化剂(如果可能的话,也可以不加活化剂)混合后经管线 31 进入固定床脱臭系统 32 脱除重馏分在加氢过程中新生成的硫醇,最终产品经管线 33 或经沉降后流出。

具体实施方式

[0055] 实施例中所使用的选择性加氢脱硫催化剂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提供,商品牌号为 RSDS-01。

[0056] 下面通过实例对本发明的方法作进一步的说明。

[0057] 实施例 1

[0058] 本实例说明本发明方法的效果。

[0059] 在本实例中,采用附图所示的流程图对表 1 中的原料催化裂化汽油 A 进行选择性的脱硫处理。汽油 A 的切割温度为 101℃。切割后轻馏分与重馏分的收率分别为 45 重%、55 重%,小部分重馏分 B 与大部分重馏分 C 的重量比例约为 1:28,基本性质见表 1。在抽提系统中,碱液与烃流的体积比为 2:8,温度为常温,压力 0.5MPa。在氧化系统中,碱液中磺化酞菁钴的含量为 100ppm。氧化系统中空气的注入量与碱液体积比为 1:4.5,氧化系统的压力 0.34MPa,温度 50℃。相分离系统的三个子系统——抽提脱除系统、沉降分离系统和聚结分离系统的温度及压力均为自然温度和自然压力。来自分馏塔的用于吸收再生碱液中二硫化物的小部分重馏分 B 与碱液的体积比约为 1:7。这一小部分重馏分 B 与其它重馏分 C 混合后进入加氢系统进行加氢处理。加氢系统中,反应氢分压为 1.6MPa,反应温度 280℃,液时空速 4.0h⁻¹,氢油体积比 400。加氢后重馏分与来自抽提系统的轻馏分混合,然后流入固定床脱硫醇系统进行脱硫醇处理。固定床脱硫醇系统的温度 40℃,压力 0.3MPa,液时空速为 2.0h⁻¹。原料 A 经上述处理后,结果如表 1 所示。表 2 给出了小部分重馏分 B 抽提碱液中二硫化物前后的硫、硫醇性硫含量以及碱液被重馏分 B 抽提前后的硫醇钠(以硫计)含

量。可以看出,小部分重馏分 B 可以将碱液中的二硫化物完全抽提,而从抽提前后重馏分中的硫醇性硫以及碱液中的硫醇钠含量的变化能够看出,多余空气从再生碱液中释放后,碱液中仍含有微量氧气,但是可与重馏分 B 中的硫醇反应而被脱除(重馏分 B 中的硫醇性硫大部分转化为二硫化物仍留在重馏分 B 中,少量吸收入碱液中变成硫醇钠)。经过本发明方法处理后,原料 A 的脱硫率高达 89.4%,烯烃饱和率只有 10.3%,抗爆指数损失只有 0.7 个单位,获得了较高选择性脱硫的效果。

[0060] 表 1

油品名称	原料 A	切割后 轻馏分	抽提后 轻馏分	切割后重 馏分	加氢后 重馏分	精制 产品
密度(20℃),g/cm ³	0.7450	0.6738	0.6734	0.8105	0.8035	0.7388
硫, ppm	350	139	45	460	32	37
硫醇性硫, ppm	71	98	7	40	17	3
烯烃, %	41.8					37.5
RON	95.3					94.4
MON	82.1					81.6
脱硫率 %						89.4
烯烃饱和率, %						10.3
ΔRON						-0.9
ΔMON						-0.5
Δ(R+M)/2						-0.7

[0061]

[0062] 表 2

[0063]

	小部分重馏分 B	
	抽提二硫化物前	抽提二硫化物后
硫, ppm	350	450
硫醇性硫, ppm	40	8
再生碱液中硫醇钠含量(以硫计), ppm	7	14

[0064] 实施例 2

[0065] 本实例说明本发明方法的效果。

[0066] 在本实例中,采用附图所示的流程图对表 3 中的原料催化裂化汽油 D 进行选择性的脱硫处理。汽油 D 的切割温度为 84℃。切割后轻馏分与重馏分的收率分别为 39 重%、61 重%,小部分重馏分 E 与大部分重馏分 F 的重量比例约为 1:72,基本性质见表 3。在抽提系统中,碱液与烃流的体积比为 2:8,温度为常温,压力 0.5MPa。在氧化系统中,碱液中磺化酞菁钴的含量为 100ppm。氧化系统中空气的注入量与碱液体积比为 1:4.5,氧化系统的压力 0.34MPa,温度 50℃。相分离系统的三个子系统——抽提脱除系统、沉降分离系统和聚结分离系统的温度及压力均为自然温度和自然压力。来自分馏塔的用于吸收再生碱液中二硫化物的小部分重馏分与碱液的体积比约为 1:14。这一小部分重馏分 E 与其它重馏分 F 混合后进入加氢系统进行加氢处理。加氢系统中,反应氢分压为 1.6MPa,反应温度 280℃,液时空速 4.0h⁻¹,氢油体积比 400。加氢后重馏分与来自抽提系统的轻馏分混合,然后加入固定床脱硫醇系统进行脱硫醇处理。固定床脱硫醇系统的温度 40℃,压力 0.3MPa,液时空速为 2.0h⁻¹。原料 D 经上述处理后,结果如表 3 所示。表 4 给出了小部分重馏分 D 抽提碱液中二硫化物前后的硫、硫醇性硫含量以及碱液被重馏分 D 抽提前后的硫醇钠(以硫计)含量。可以看出,小部分重馏分 D 可以将碱液中的二硫化物完全抽提,而从抽提前后重馏分中的硫醇性硫以及碱液中的硫醇钠含量的变化能够看出,多余空气从再生碱液中释放后,碱

液中仍含有微量氧气,但是可与重馏分 D 中的硫醇反应而被脱除(重馏分 D 中的硫醇性硫大部分转化为二硫化物仍留在重馏分 D 中,少量吸收入碱液中变成硫醇钠)。经过本发明方法处理后,原料 D 的脱硫率高达 91.8%,烯烃饱和率只有 24.7%,抗爆指数损失只有 1.4 个单位,获得了较高选择性脱硫的效果。

[0067] 表 3

[0068]

油品名称	原料 D	初期后 硫含量	抽提后 硫含量	初期后重 馏分 硫含量	加氢后 重馏分	精制 产品
密度(20℃)g/cm ³	0.7411	0.6651	0.6637	0.7386	0.7346	0.7412
硫, ppm	440	209	49	540	38	37
硫醇性硫, ppm	100	157	4	56	20	3
烯烃, %	46.9					35.3
RON	54.9					93.0
MON	81.7					80.8
脱硫率 %						91.6
烯烃饱和率, %						24.7
ΔRON						-1.9
ΔMON						-0.9
Δ(B+M)2						-1.4

[0069] 表 4

[0070]

	小部分重馏分 D	
	抽提二硫化物前	抽提二硫化物后
硫, ppm	350	450
硫醇性硫, ppm	40	8
再生碱液中硫醇钠含量(以硫计), ppm	4	10

