

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10G 69/04 (2006.01)

C10G 69/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98807239.4

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1298815C

[22] 申请日 1998.5.12 [21] 申请号 98807239.4

[30] 优先权

[32] 1997.5.23 [33] US [31] 08/862,229

[86] 国际申请 PCT/US1998/009581 1998.5.12

[87] 国际公布 WO1998/053029 英 1998.11.26

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.14

[73] 专利权人 美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 W·S·博格哈德 N·A·科林斯

P·P·杜兰德 T·L·希尔伯特

J·C·特雷韦尔拉

[56] 参考文献

US4950387A 1990.8.21

US 4784745A 1988.11.15

US5143596A 1992.9.1

US5346609A 1994.9.13

审查员 代玲莉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

混合烃进料的加氢脱硫和降低进料苯含量的方法

[57] 摘要

在温和条件和限制了烯烃和萘芳构化下, 通过在酸性催化剂, 优选中等孔径沸石如 ZSM-5 上处理, 裂化低辛烷值烷烃和烯烃, 由烯烃裂化含硫粗汽油生产低硫汽油。富苯共进料与粗汽油一起共同加工, 通过烷基化降低共进料中的苯含量。初始加工步骤之后在加氢处理催化剂如氧化铝上的 CoMo 上加氢脱硫。除了降低混合进料中苯含量以外, 在酸性催化剂上的初始处理除去了烯烃, 这些烯烃否则会在加氢脱硫中饱和、消耗氢和降低产物辛烷值, 将烯烃转化成对辛烷值有积极贡献的化合物, 总的液体收率是高的, 一般至少为 90% 或更高。相对于混合进料, 通常产物芳烃增加不多于 25% (重量), 并且可以低于进料。

1. 一种混合烃进料的加氢脱硫和降低进料苯含量的方法，该混合烃进料包括含有硫、烯烃和苯的馏分，该方法包括：

(a) 在第一步骤中在包括温度为 204-427℃ 的温和裂化条件下混合烃进料与固体酸性催化剂接触，所述的混合烃进料含有

(i) 沸点在汽油沸程内的含硫裂化粗汽油进料馏分，其包括含低辛烷值正烷烃的烷烃、烯烃和芳烃，和

(ii) 沸点在汽油沸程内并含苯的重整油馏分，

所述的固体酸性催化剂基本上由具有 α 值在 20-200 之间的酸活性的中等孔径 ZSM-5 沸石组成，用烯烃烷基化苯形成烷基芳烃，并裂化进料中的烷烃和烯烃，形成相对于混合烃进料降低了苯含量的中间产物，和

(b) 在第二步骤中在升高的温度、升高的压力和含氢气氛的联合条件下中间产物与加氢脱硫催化剂接触，将中间产物中的含硫化合物转化成无机硫，产生含有在汽油沸程内的通常为液体馏分的脱硫产物；

其中第一步骤在压力为 379-10446kPa，空速为 0.5-10LHSV，氢与烃之比为 0-890 标准升每升的氢/桶进料的条件下进行；

其中加氢脱硫在温度为 204-427℃，压力为 379-10446kPa，空速为 0.5-10 LHSV，氢与烃之比为 89-890 标准升每升的氢/桶进料的条件下进行。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述裂化粗汽油进料馏分含有沸程在 C₆-166℃ 范围内的轻质粗汽油馏分。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述裂化粗汽油进料馏分含有沸程在 C₅-216℃ 范围内的全程粗汽油馏分。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述裂化粗汽油进料馏分含有沸程在 166-260℃ 范围内的重质粗汽油馏分。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述裂化粗汽油进料馏分是催化裂化烯烃粗汽油馏分。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中加氢脱硫催化剂含有 VIII 族和 VI 族金属。

7. 一种沸点在汽油沸程内的含硫进料馏分的改质和降低该馏分

的苯含量的方法，该进料馏分含有包括苯的单环芳烃、烯烃和烷烃，该方法包括：

在第一步骤中在包括温度为 204-427℃ 的温和的裂化条件和在压力为 2172-6998kPa，空速为 1-6 LHSV，氢与烃之比为 17.8-445 标准升每升的氢/桶进料下，将沸点在汽油沸程内的进料馏分与固体酸性中等孔径催化剂接触，所述的进料馏分含有包括苯的单环芳烃、烯烃和低辛烷值烷烃，和含有含硫裂化粗汽油馏分和富苯重整油共进料，所述固体酸性中等孔径催化剂基本上由具有 α 值在 20-200 之间的酸活性的 ZSM-5 沸石组成，用烯烃烷基化苯形成烷基芳烃，并裂化进料中的烯烃和低辛烷值烷烃，烯烃和萘转化成芳烃的转化率小于 25%重量，苯的转化率为 10-60%，形成相对于进料降低了苯含量的中间产物，在加氢脱硫催化剂存在下在温度为 260-427℃，压力为 2172-6998kPa，空速为 1-6 LHSV，氢与烃之比为 178-445 标准升每升的氢/桶进料的条件下加氢脱硫中间产物，转化中间产物中的含硫化合物成为无机硫，产生具有总液体收率为至少 90%体积的脱硫产物。

混合烃进料的加氢脱硫和降低进料苯含量的方法

本发明涉及烃类物流的改质方法，特别是涉及含有大量的苯和硫杂质的汽油沸程石油馏分的改质方法，同时该方法在加氢除去硫时辛烷值的损失最小。

在美国催化裂化汽油作为调合汽油产品的主要部分。当裂化进料含有硫时，裂化过程的产物通常含有硫杂质，这些硫杂质通常需要通过加氢处理除去，以便满足相关的产品规范。预期这些规范将来会变得更加严格，在车用汽油和其他燃料中可能允许含有不多于 300ppmw 的硫(或更少)。虽然可通过裂化进料的加氢脱硫减少产物的硫，但由于要消耗大量的氢，所以在基本建设和操作费用两个方面都是昂贵的。

作为裂化进料脱硫的替换方法，可以加氢处理需要满足低硫规范的产物，通常加氢处理是使用含有载在适合物质如氧化铝上的 VIII 或 VI 族元素，例如钴或钼的催化剂，这些元素可单独使用或与其他元素结合使用。在加氢处理方法中，温和加氢裂化含有硫的分子以转化硫成为无机形式的硫化氢，这些硫化氢可在分离器中从液体烃产物中除去。虽然这个有效的方法对汽油和重质石油馏分已实际应用了许多年，并生产了满意的产品，但该方法还有缺点。

来自催化裂化器不经过任何处理如纯化处理的裂化粗汽油由于存在烯烃组分，所以具有相当高的辛烷值，因此，裂化汽油是调合汽油辛烷值的极好的贡献组分。它提供了大量高调合辛烷值的产品，在某些情况下，该馏分在炼厂调合中占了汽油的一半。

在某些炼厂或石化厂中产生的沸点在汽油沸程内的其他高不饱和馏分包括在裂化石油馏分生产轻质烯烃，主要是乙烯和丙烯中作为副产物产生的热解汽油。热解汽油具有非常高的辛烷值，但它不经过加氢处理是非常不稳定的，因为它除了含有沸点在汽油沸程内的所需烯烃外，还含有大量的二烯烃，这些二烯烃在储存或放置后会形成胶质。

加氢处理这些含硫裂化粗汽油馏分通常会引起烯烃含量降低，从而降低辛烷值；随着脱硫程度的提高，汽油沸程产物的辛烷值会降低。某些氢还会引起某些加氢裂化以及烯烃饱和，这取决于加氢处理

的操作条件。

已经提出了许多方案来除去硫，同时保留对辛烷值有积极贡献的烯烃。硫杂质在汽油的重质馏分中趋于浓缩，如 US3957625 (Orkin) 所述，该专利提出了一种方法，该方法通过催化裂化汽油的重质馏分的加氢脱硫来除去硫，以便保留主要存在于轻质馏分中的烯烃对辛烷值的贡献。在一类常规的工业操作中，重质汽油馏分以这种方式处理。另一方案是，涉及烯烃饱和的加氢脱硫的选择性可通过适合催化剂的选择来改变，例如通过使用氧化镁载体替代更常规的氧化铝。US4049542 (Gibson) 公开了一种方法，在该方法中使用铜催化剂对烯烃进料如催化裂化轻质粗汽油脱硫。

总之，不考虑所发生的机理，由于通过加氢处理除去硫而发生的辛烷值的降低产生了生产具有高辛烷值的汽油燃料的日益增长的需求和生产更清洁燃烧、低污染、低硫燃料的需求之间的矛盾，这种固有的矛盾在目前低硫原油的供应情况下显的更加明显。

处理催化裂化汽油的其他方法过去已经提出过。例如，US3759821 (Brennan) 公开了改质催化裂化汽油的方法，该方法是将汽油分馏成重质和轻质馏分，并用 ZSM-5 催化剂处理重质馏分，然后将处理过的馏分掺混入轻质馏分。在处理前将裂化汽油分馏的另一种方法描述在 US4062762 (Howard) 中，该方法公开了一种粗汽油脱硫的方法，该方法是将粗汽油分馏成三个馏分，每个馏分用不同的方法脱硫，然后合并这些馏分。

US5143596 (Maxwell) 和 EP420326 B1 描述了在汽油范围的含硫进料的改质方法，该方法是用对芳构化有选择性的耐硫催化剂重整该进料。这种催化剂包括含金属的结晶硅酸盐，结晶硅酸盐包括例如含镓 ZSM-5 的沸石。描述在 US5143596 中的方法是对来自重整步骤的芳烃流出物加氢处理。在所用的苛刻条件下，一般温度为至少 400 °C (750 °F)，通常更高，例如 500 °C (930 °F)，萘和烯烃转化成芳烃的转化率为至少 50%。在类似的条件下，常规的重整一般伴随有明显的和不希望的收率损失，一般损失 25%，在这些出版物中所述的方法也是如此：EP420326 中报道的 C₅+ 收率在 50-85% 范围内。因此，该方法也具有重整的通常缺点，所以，设计一种方法的难处在于：该方法能够减少裂化粗汽油的硫含量，同时要使收率损失降至最低以及保持氢消耗

的降低。

US5346609 描述了一种减少裂化粗汽油中硫的方法，该方法是先加氢处理粗汽油以转化硫成为无机形式，接着用如 ZSM-5 催化剂处理以恢复在加氢处理步骤中辛烷值的损失，其主要是通过低辛烷值烷烃的择形裂化。在工业中已成功操作的该方法生产了具有良好收率的低硫粗汽油产物，该低硫粗汽油产物可直接加入到调合汽油中。

最新条例的另一个方面是需要减少车用汽油中一种可疑致癌物的苯的含量。在许多调合到炼厂调合汽油中的轻质炼厂物流中都发现了苯，尤其是重整油，该重整油是调合汽油的所需组分，因为它具有高的辛烷值和低的硫含量。然而，其相当高的苯含量需要进一步处理以满足将来的条例规定。已经提出过许多降低炼厂物流中苯含量的方法，例如，US4827069；4950387 和 4992607 所述的流化床方法，这些方法是通过用轻质烯烃烷基化来转化苯成为烷基芳烃。苯可从裂化粗汽油或富苯物流如重整油产生。其中除去苯伴随有硫的减少的类似方法描述在 US 申请序列号 08/286894 (Mobil Case 6994FC) 和 08/322466 (Mobil Case No. 6951FC) 和 US5391288 中。US5347061 描述了通过与重质烷基芳烃烷基化和烷基转移来减少轻质炼厂物流如重整油和轻质 FCC 汽油中的苯含量的方法。

现在我们已经发明了一种对汽油沸程内的裂化馏分的催化脱硫方法，该方法可使要减少的硫达到可接受的量，并且基本上不降低辛烷值。同时，本方法可使轻质炼厂物流如重整油中的苯含量降低。与 US5346609 所述的方法相比，本方法的优点包括降低了氢的消耗和减少了硫醇的形成，以及相伴而生的可减少其他物流中苯含量的能力。

根据本发明，改质裂化粗汽油的方法包括第一催化加工步骤，其中使用沸石或其他酸性催化剂，将裂化粗汽油进料与轻质含苯烃类物流共同加工以转化混合进料中的苯、烯烃和某些烷烃。所发生的反应主要是低辛烷值烷烃和烯烃的择形裂化和转化苯成为烷基芳烃的烷基化反应。这些反应提高了裂化粗汽油的辛烷值并大大减少了其烯烃含量，还降低了氢的消耗和随后的加氢脱硫步骤中的辛烷值的损失。由于在酸性催化剂上在处理过程中使用了温和的条件，所以限制了烯烃和萘的芳构化程度；最终的加氢处理产物的芳烃含量在某些情况下可低于混合进料的芳烃含量。

在本发明通常的实际应用形式中，该方法将包括在第一步骤中在温度为 177-427℃ (350-800°F)、压力为 2172-6998kPa (表压) (300-1000 磅/英寸²)、空速为 1-6LHSV 和氢与烃之比为 180-445n.l.l.⁻¹ (1000-2500 标准立方英尺氢/桶进料) 条件下进料(含硫裂化粗汽油馏分和富苯重整油共进料)与固体酸性中等孔径沸石催化剂接触，烷基化含有烯烃的混合进料中的苯以形成烷基芳烃并裂化进料中的烯烃和低辛烷值烷烃，烯烃和苯转化成芳烃的转化率控制在小于 25%(重量)的水平，苯的转化率(转化成烷基芳烃)为 10-60%，然后，在加氢脱硫催化剂存在下在温度为 260-427℃ (500-800°F)、压力为 2172-6998kPa (表压) (300-1000 磅/英寸²)、空速为 1-6LHSV 和氢与烃之比为 180-445n.l.l.⁻¹ (1000-2500 标准立方英尺氢/桶进料) 条件下将中间产物加氢脱硫以转化中间产物中的含硫化合物成为无机硫，并产生总液体收率为至少 90%(体积)的脱硫产物。

在 US5346069 中裂化粗汽油先经过加氢脱硫，然后用酸性催化剂如 ZSM-5 处理，与该专利所述的处理相比，本方法由于先除去了烯烃，所以其操作减少了氢的消耗。另外，由于加氢脱硫是在初始处理之后，所以消除了沸石催化剂上由 H₂S-烯烃结合形成的硫醇，这样可能导致较好的脱硫或减轻对产物进一步处理的需求，例如，如 US 申请序列号 08/001681 所述。

该方法可用于轻质和全馏程粗汽油馏分的脱硫，同时保持辛烷值，以致不需要重整该馏分，或者至少不必将该馏分重整到以前认为必要的程度。

在实践中可以考虑在裂化粗汽油与催化剂在第一芳构化/裂化步骤中接触之前加氢处理该裂化粗汽油，以便减少粗汽油的二烯烃含量，从而延长催化剂的循环时间。在预处理器仅仅发生了非常有限程度的烯烃饱和，并同时仅发生了较少量的脱硫。

在一个实施方案中，本发明是一种混合烃进料的加氢脱硫和降低进料苯含量的方法，该混合烃进料包括含有硫、烯烃和苯的馏分，该方法包括：

(a) 在第一步骤中在包括温度为 204-427℃ 的温和裂化条件下混合烃进料与固体酸性催化剂接触，所述的混合烃进料含有

(i) 沸点在汽油沸程内的含硫裂化粗汽油进料馏分，其包括

含低辛烷值正烷烃的烷烃、烯烃和芳烃，和

(ii) 沸点在汽油沸程内并含苯的重整油馏分，

所述的固体酸性催化剂基本上由具有 α 值在 20-200 之间的酸活性的中等孔径 ZSM-5 沸石组成，用烯烃烷基化苯形成烷基芳烃，并裂化进料中的烷烃和烯烃，形成相对于混合烃进料降低了苯含量的中间产物，和

(b) 在第二步骤中在升高的温度、升高的压力和含氢气氛的联合条件下中间产物与加氢脱硫催化剂接触，将中间产物中的含硫化合物转化成无机硫，产生含有在汽油沸程内的通常为液体馏分的脱硫产物；

其中第一步骤在压力为 379-10446kPa，空速为 0.5-10LHSV，氢与烃之比为 0-890 标准升每升的氢/桶进料的条件下进行；

其中加氢脱硫在温度为 204-427℃，压力为 379-10446kPa，空速为 0.5-10 LHSV，氢与烃之比为 89-890 标准升每升的氢/桶进料的条件下进行。

在另一个实施方案中，本发明是一种沸点在汽油沸程内的含硫进料馏分的改质和降低该馏分的苯含量的方法，该进料馏分含有包括苯的单环芳烃、烯烃和烷烃，该方法包括：

在第一步骤中在包括温度为 204-427℃的温和的裂化条件和在压力为 2172-6998kPa，空速为 1-6 LHSV，氢与烃之比为 17.8-445 标准升每升的氢/桶进料下，将沸点在汽油沸程内的进料馏分与固体酸性中等孔径催化剂接触，所述的进料馏分含有包括苯的单环芳烃、烯烃和低辛烷值烷烃，和含有含硫裂化粗汽油馏分和富苯重整油共进料，所述固体酸性中等孔径催化剂基本上由具有 α 值在 20-200 之间的酸活性的 ZSM-5 沸石组成，用烯烃烷基化苯形成烷基芳烃，并裂化进料中的烯烃和低辛烷值烷烃，烯烃和萘转化成芳烃的转化率小于 25%重量，苯的转化率为 10-60%，形成相对于进料降低了苯含量的中间产物，在加氢脱硫催化剂存在下在温度为 260-427℃，压力为 2172-6998kPa，空速为 1-6 LHSV，氢与烃之比为 178-445 标准升每升的氢/桶进料的条件下加氢脱硫中间产物，转化中间产物中的含硫化合物成为无机硫，产生具有总液体收率为至少 90%体积的脱硫产物。

详细描述

进料

本方法的一种进料包括沸点在汽油沸程内的含硫石油馏分。这种进料一般包括通常具有沸程为 C_6 -166℃ (330°F) 的轻质粗汽油, 通常具有沸程为 C_5 -216℃ (420°F) 的全馏程粗汽油, 沸点在 127-211℃ (260-412°F) 范围内的重质粗汽油馏分, 或沸点在(或至少在)166-211℃ (330-500°F), 优选 166-260℃ (330-412°F) 范围内的重质汽油馏分。在许多情况下, 进料将具有 95%沸点(根据 ASTM D 86 测定)为至少 163℃ (325°F), 优选至少 177℃ (350°F), 例如, 95%沸点为至少 193℃ (380°F) 或至少 220℃ (400°F)。

催化裂化是适合的裂化粗汽油的来源, 通常是流化催化裂化(FCC), 但热裂化方法如焦化也可用于生产可用的进料如焦化粗汽油、热解汽油和其他热裂化粗汽油。

本方法可以用催化或热裂化步骤得到的完全的汽油馏分, 或者部分的汽油馏分进行操作。因为在高沸点馏分中硫趋于浓缩, 特别是当单元能力受限制时, 优选的是分离高沸点馏分并通过本方法的步骤加工这些高沸点馏分, 而不加工低沸点馏分。处理过的和未处理过的馏分之间的切割点可以根据存在的硫化化合物而变化, 但通常适合的切割点为 38℃ (100°F)-150℃ (300°F), 更普遍为 93℃ (200°F)-150℃ (300°F)。准确的切割点的选择将取决于对汽油产品的硫的技术要求以及存在的硫化化合物的类型: 低切割点一般对低硫产品技术要求是有必要的。在沸点低于 65℃ (150°F) 组分中存在的硫多数是以硫醇的形式, 这些硫醇可用抽提类型的方法如 Merox 除去, 但加氢处理适合除去存在于高沸点组分如沸点高于 82℃ (180°F) 的组分馏分中的噻吩和其他环状硫化化合物。因此, 在抽提类型方法中处理低沸点馏分与加氢处理高沸点组分结合可以代表一种优选的经济的方法。为了使通过加氢处理器的进料量最少, 优选高馏分切割点, 因此, 根据产品的技术要求、进料的限制和其他因素进行切割点和其他选择方法如抽提类型的脱硫的最终选择。

裂化馏分的硫含量将取决于加入到裂化器中的进料的硫含量以及在该方法中用作进料的选择馏分的沸程。例如, 轻质馏分将比高沸点馏分具有更低的硫含量。作为实际物料, 硫含量将超过 50ppmw, 通常将超过 100ppmw, 在多数情况下超过 500ppmw。如下所示, 对于具有 95%沸点高于 193℃ (380°F) 的馏分, 硫含量可超过 1000ppmw, 可以为

4000 或 5000ppmw 或甚至更高。氮含量并不象硫含量一样是进料的特征, 尽管可以发现在某些 95%沸点超过 193℃ (380°F) 的高沸点进料中高氮含量一般高达 50ppmw, 但优选氮含量不大于 20ppmw。然而, 氮含量通常不大于 250 或 300ppmw。由于裂化是在本方法的步骤之前, 所以加入到加氢脱硫步骤中的进料将是烯烃, 其烯烃含量至少为 5, 更一般是在 10-20, 例如 15-20%(重量) 范围内; 优选的是, 进料具有的烯烃含量为 10-20%(重量), 硫含量为 100-5000ppmw, 氮含量为 5-250ppmw, 苯含量为至少 5%(体积)。二烯烃常存在于热裂化粗汽油中, 但如下所述优选用预处理步骤加氢除去这些二烯烃。

加入到该方法中的共进料含有沸点在汽油沸程内的具有相当高的芳烃尤其是苯的轻质馏分。这种富苯进料一般含有至少 5%(体积) 苯, 特别是 20-60%(体积) 的苯。这种馏分的特定炼厂来源是重整油馏分, 该馏分含有较少量的轻质烃, 一般少于 10% C_5 和低级烃和少量重质烃, 一般少于 15% C_7+ 烃。由于这些重整油共进料在重整之前通常要已经过脱硫, 因此该进料通常含有非常少量的硫。

这种进料的例子包括来自固定床、变动床 (swing bed) 或移动床重整器的重整油。最有用的重整油馏分是中间馏分重整油, 即通过蒸馏除去最轻和最重部分的重整油。优选的重整油具有窄的沸程, 即 C_6 或 C_6/C_7 馏分。该馏分可以以烃类的复杂混合物得到, 该烃类的复杂混合物是作为脱戊烷塔下游的脱己烷塔的塔顶流出物回收的。该组合物将根据包括重整器操作的苛刻度和重整器进料的许多因素而有大范围的变化。这些物流通常将含有在脱戊烷器和脱丁烷器中排出的 C_5 和 C_4 和低级烃, 因此, 通常中间馏分重整油将含有至少 70%(重量) C_6 烃, 优选至少 90%(重量) C_6 烃。富苯进料的其它来源包括轻质粗汽油、焦化粗汽油或热解汽油。

对于沸程, 这些富苯馏分可用终沸点为 121℃ (250°F), 优选不高于 110℃ (230°F) 来定义。优选的是, 沸程在 38℃ (100°F) 和 180℃ (212°F) 之间, 更优选在 66℃ (150°F)-93℃ (200°F) 之间, 最优选在 71-93℃ (160°F-200°F) 范围内。

下表 1 列出了有用的 121℃ (250°F)- C_6 - C_7 中间馏分重整油的性质。

表 1
C₆-C₇ 中间馏分重整油

RON	82.6
MON	77.3
<u>组分, 重量%</u>	
I-C ₅	0.9
n-C ₅	1.3
C ₅ 粗汽油	1.5
I-C ₆	22.6
n-C ₆	11.2
C ₆ 粗汽油	1.1
苯	32.0
I-C ₇	8.4
n-C ₇	2.1
C ₇ 粗汽油	0.4
甲苯	17.7
I-C ₈	0.4
n-C ₈	0.0
C ₈ 芳烃	0.4

表 2 列出了更优选的具有更多烷烃的富苯中间馏分的性质

表 2
富苯中间馏分重整油

RON	78.5
MON	74.0
<u>组分, 重量%</u>	
I-C ₅	1.0
n-C ₅	1.6
C ₅ 粗汽油	1.8

I-C ₆	28.6
n-C ₆	14.4
C ₆ 粗汽油	1.4
苯	39.3
I-C ₇	8.5
n-C ₇	0.9
C ₇ 粗汽油	0.3
甲苯	2.3

方法构型

在二个步骤中通过先将粗汽油和共进料通过择形酸性催化剂来处理选择的含硫、汽油沸程进料和富苯共进料。在该步骤中，裂化粗汽油中的烯烃烷基化苯和其他芳烃形成烷基芳烃，同时，通过择形裂化来自一个或两个进料组分的低辛烷值烷烃和烯烃生产增量的烯烃。烯烃和萘可转化成芳烃，但由于在本方法的该步骤中使用了相对温和的条件，尤其是温度，所以要限制芳构化的程度。然后，将该步骤的流出物送入加氢处理步骤。在加氢处理步骤中，存在于粗汽油进料中的、在第1步骤中大部分未转化的硫化化合物转化成无机形式(H₂S)，这些无机形式的硫化化合物可在加氢脱硫之后的分离器中除去。因为使用酸性催化剂的第1处理步骤不产生对第2步骤的操作有影响的任何产物，因此第1步骤的流出物不需级间分离就可直接串联进入第2步骤。

用于两个步骤中的催化剂的粒径和性质通常由所用的方法类型确定，例如：下流式液相固定床方法；上流式固定床滴流相方法；沸腾式流化床方法；或运送式流化床方法。众所周知的是，尽管对简单操作来说下流式固定床设置是优选的，但所有这些不同的方法都可使用。

第一级处理

在用烯烃烷基化苯形成无机芳烃的条件下通过与酸性催化剂接触来首先处理混合的进料。虽然存在于粗汽油进料中的烯烃发生了一些芳构化形成附加的苯，但大量的苯是来自于共进料例如重整油中。在该步骤中由于使用温和条件，尤其是温度，通常消除了烯烃和萘的高度芳构化。通常，烯烃和萘转化成新芳烃的转化率不大于25%(重量)，

一般会更低,通常不大于20%(重量)。由于在反应的第二步骤中发生了一些芳烃加氢,所以在第一步骤的最温和条件下,最终加氢处理产物的总芳烃含量实际上要小于混合进料的芳烃含量。

低辛烷值烷烃,主要是正烷烃和烯烃的择形裂化提高了产物的辛烷值,同时增加了烯烃的产生,这也会导致芳烃,尤其是苯的烷基化。这些反应在相对温和的条件下发生,使收率的损失保持在低的水平。在该方法的两个步骤中,总的液体收率一般为至少90%(体积),可以更高例如95%(体积)。在某些情况下,由于反应发生体积膨胀,液体收率可能会超过100%(体积)。

总之,该方法的第一级处理以伴随有芳烃烷基化的进料中的低辛烷值组分的择形裂化为标志。烯烃除了由混合进料烷烃和烯烃的裂化使其增量外,还可由进料产生。可能发生一些正烷烃异构化成高辛烷值支链烷烃,这对最终产物的辛烷值产生了进一步的贡献。在较高的第一级骤温度下苯的量随着烷基化度的提高而减少,苯转化率一般为10-60%,更多情况下为20-50%。

用于方法该步骤的条件是有利于这些反应的那些条件,通常,第一步骤的温度为150-455℃(300-850°F),优选177-425℃(350-800°F),该反应区的压力并不关键,因为尽管在该步骤中的低压将有利于进料物流中的低辛烷值组分的裂化而产生烯烃,但并不发生加氢反应。因此,主要取决于操作便利的压力将一般为445-10445kPa(表压)(50-1500磅/英寸²),优选2170-7000kPa(表压)(300-1000磅/英寸²),空速一般为0.5-10LHSV(小时⁻¹),通常为1-6LHSV(小时⁻¹)。选择氢与烃之比一般为0-890 n. l. l. ⁻¹(0-5000标准立方英尺/桶),优选18-445 n. l. l. ⁻¹(100-2500标准立方英尺/桶)以使催化剂老化最慢。

在第一步骤中通常会发生汽油沸程物料的体积变化。由于转化成低沸点产物(C₅-)会发生产物液体体积有些减小,但转化成C₅-产物的转化率一般不多于10%(体积),通常低于5%(体积)。由于烯烃转化成芳烃化合物或它们引入到芳烃中通常使体积进一步减小,但芳构化是有限的,其通常是不明显的。如果进料包括明显量的高沸点组分,则C₅-产物的量可以是相对较少的,为此,使用高沸点粗汽油是有利的,尤其是具有95%沸点高于177℃(350°F)的馏分,甚至更优选高于193

℃ (380°F) 或更高, 例如, 高于 205℃ (400°F)。然而, 通常 95% 沸点将不超过 270℃ (520°F), 通常不高于 260℃ (500°F)。

用于本方法第一步骤的催化剂具有足够的酸性官能度以引起所需的裂化、芳构化和烷基化反应。为此, 催化剂将具有明显的酸性, 因此, 最优选的材料是具有中等孔径的固体结晶分子筛催化材料固体, 以硅铝酸盐形式的沸石性质材料的拓扑结构具有约束指数为 2-12。为此, 优选的催化剂是中等孔径的沸石性质催化剂材料, 例如具有中等孔径硅铝酸盐沸石的拓扑结构的酸性材料。这些沸石催化材料的例子是其硅铝酸盐形式具有约束指数在 2-12 之间的那些材料。参考 US4784745 有关约束指数的定义和如何测定该值的描述, 以及许多具有用于该目的的适合的拓扑结构和孔隙结构的催化材料的详细情况。

优选的中等孔径的硅铝酸盐沸石是那些具有 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50 或 MCM-22, MCM-36, MCM-49 和 MCM-56 拓扑结构的沸石, 优选以硅铝酸盐形式。(用 MCM 编码定义的更新的催化材料公开在下列专利中: 描述在 US4954325 中的沸石 MCM-22; 在 US5250277 和 5292698 中的 MCM-36; 在 US5236575 中的 MCM-49; 和在 US5362697 中的 MCM-56)。然而, 也可以使用具有适合酸性官能度的其他催化材料。可使用的特殊的一类催化材料是, 例如, 具有约束指数高达 2 的大孔径沸石材料(以硅铝酸盐形式)。这类沸石包括丝光沸石、β沸石、八面沸石如 Y 型沸石和 ZSM-4。也可使用具有所需酸活性、孔结构和拓扑结构的其他耐火固体材料。

催化剂应当具有转化上述进料粗汽油的适当组分的足够酸活性。催化剂酸活性的一种量度是其 α 数值, α 实验描述在 US3354078 和 J. Catalysis, 4, 527 (1965); 6, 278 (1966); 和 61, 395 (1980) 中。用于确定本说明书涉及的 α 值的实验的实验条件包括恒温 538℃ 和可变流速, 如 J. Catalysis, 61, 195 (1980) 中详细描述。适合用于本方法该步骤的催化剂具有 α 活性至少为 20, 通常为 20-800, 优选至少 50-200。该催化剂具有太高的酸性活性是不适合的, 因为希望仅仅裂化和重新整理如此多的进料粗汽油, 以致必须保持辛烷值, 而不会严重地减少汽油沸程产物的体积。

催化剂的活性组分, 例如沸石, 通常将与粘合剂或基质结合使用, 因为纯沸石性质材料的粒径太小并导致催化剂床层的压降过大。优选

用于该目的的粘合剂或基质是适合的任何耐火粘合剂材料。这些材料的例子是公知的，并且一般包括二氧化硅、二氧化硅-氧化铝，二氧化硅-氧化锆，二氧化硅-氧化钛，氧化铝。

用于本方法该步骤中的催化剂可以不含有任何金属加氢组分，或者可具有金属加氢功能。如果希望在使用特殊进料的实际条件下，通常发现金属如 VIII 族金属，尤其是钼，或混合物是适合的。贵金属如铂或钯通常并不比镍或其他碱金属提供更多的优点。

第二步加氢处理

通过进料与加氢处理催化剂接触可进行第一级骤流出物的加氢处理。在加氢处理条件下，在通过完全无变化的裂化/芳构化步骤的粗汽油中存在的至少一些硫转化成硫化氢，当硫化氢流出物通过加氢处理器后面的分离器时除去了该硫化氢。加氢脱硫产物的沸点基本上在进料(汽油沸程)的相同沸程内，但它具有比进料更低的硫含量。产物的硫含量一般低于 300ppmw，在多数情况下低于 50ppmw。通过转化成氨，该氨也在分离步骤中除去，氮含量通常也较低至低于 50ppmw，一般低于 10ppmw。

如果在第一级的催化加工之前使用预处理，那么在该方法的第二步骤中可以使用相同类型的加氢处理催化剂，但条件可以更温和些，以便烯烃饱和和氢消耗最少。因为二烯烃的第一双键的饱和在动力学上/热力学上比第二双键的饱和更有利，因此适当地选择条件可达到该目的。用经验法可以找到加工参数的适当结合如温度、氢压和尤其是空速。预处理器流出物可以直接串联流到第一级处理步骤，由加氢反应产生的轻微放热提供了有效的温度，该温度有助于引发第一级处理步骤的主要吸热反应。

与保持产物辛烷值和体积的目的一样，在第二加氢脱硫步骤中转化成沸点低于汽油沸程(C₅-)的产物的转化应保持最低。该步骤的温度适合为 220-454℃ (400-850°F)，优选 260-400℃ (500-750°F)，准确的选择取决于用选择催化剂对给定进料所需的脱硫。在放热反应条件下温度升高，多数条件下温度一般为 11-55℃ (20-100°F)，反应器入口温度优选在 260-400℃ (500-750°F) 范围。

由于裂化粗汽油的脱硫通常容易进行，所以可使用低压至中压，一般为 445-10443kPa (表压) (50-1500 磅/英寸²)，优选为 2170-

7000kPa(表压)(300-1000 磅/英寸²)，压力是总系统压力，反应器入口压力。通常选择压力以保持使用中催化剂的所需老化速度。空速(加氢脱硫步骤)一般为 0.5-10LHSV(小时⁻¹)，优选 1-6 LHSV(小时⁻¹)。进料中的氢与烃之比一般为 90-900n. l. l.⁻¹(500-5000 标准立方英尺/桶)，通常为 180-445n. l. l.⁻¹(1000-2500 标准立方英尺/桶)。脱硫的程度将取决于进料的硫含量，当然还取决于产品硫技术要求和相应选择的反应参数。通常，该方法将在组合的条件下操作，以致与进料的硫含量相比脱硫应当为至少 50%，优选至少 75%。没有必要达到非常低的氮含量，但低的氮含量可改善该方法第二步骤中催化剂的活性。通常，伴随脱硫的脱氮将使进入本方法第二步骤的进料中具有可接受的有机氮含量。

用于加氢脱硫步骤中的催化剂适合是在适当的基质上的 VI 族和/或 VIII 族金属组成的常规脱硫催化剂。VI 族金属通常是钼或钨，VIII 族金属通常是镍或钴。典型的是如 Ni-Mo 或 Co-Mo 的混合物。具有加氢官能度的其他金属也可用于该目的。催化剂的载体常规地是多孔固体，通常是氧化铝，或二氧化硅-氧化铝，但为了方便起见，也可使用其他多孔固体如氧化镁，氧化钛或二氧化硅，它们可以单独使用或者与氧化铝或二氧化硅-氧化铝混合使用。

催化剂的粒径和性质通常将由转化方法的类型确定，所进行的转化方法是，例如：下流式液相固定床方法；上流式固定床液相方法；沸腾式固定流化液相或气相方法；或液相或气相运送式流化床方法，如上所述，下流式固定床型操作方法是优选的。

实施例

将 3 份(体积)99℃+(210°F+) FCC 粗汽油馏分与 1 份中间馏分重整油混合制成具有表 3 给出的组成和性质的混合进料。该混合进料与含氢的共进料一起共同加入到固定床反应器中，该反应器中装有具有表 4 所列性质的 ZSM-5 催化剂。

表 3

FCC 粗汽油/重整油性质组成, 重量%

正戊烷	0.4
异戊烷	0.3
环戊烷	0.5
C ₆ -C ₁₀ 正烷烃	5.0

C ₆ -C ₁₀ 异烷烃	16.3
C ₆ -C ₁₀ 烯烃和环烯烃	11.4
C ₆ -C ₁₀ 萘	5.8
苯	9.2
C ₇ -C ₁₀ 芳烃	34.2
C ₁₁ +	17.0

总硫, 重量%	0.14
氮, ppmw	71

性质

不加铅研究法辛烷值	90.9
马达法辛烷值	80.6
溴值	36.3
密度, 60℃, g. cc ⁻¹	0.7977

表 4

ZSM-5 催化剂性质

沸石	ZSM-5
粘合剂	氧化铝
沸石负载量, 重量%	65
粘合剂, 重量%	35
催化剂 α 值	110
表面积, m ² g ⁻¹	315

孔体积, cc. g ⁻¹	0.65
密度, 真实, cc. g ⁻¹	2.51
密度, 颗粒, cc. g ⁻¹	0.954

第一反应器的总流出物串联进入装有市售 CoMo/Al₂O₃ 催化剂 (Akzo K742-3Q) 的第二固定床反应器中。进料速度是恒定的, 以致通过 ZSM-5 催化剂的液时空速为 1.0 和 2.0 小时⁻¹。总的反应器保持在 4171kPa (表压) (590 磅/英寸²), 氢共进料是恒定在 356 n. l. l.⁻¹ (2000 标准立方英尺/桶) 粗汽油。ZSM-5 反应器的温度在 205-427℃ (400-800°F) 变化, 同时 HDT 反应器温度为 260-370℃ (500-700°F)。结果示于表 5。

表 5
混合的粗汽油/重整油改质结果

ZSM-5 温度, °F/°C	400/20 4	750/38 8	800/42 7	800/42 7
HDT 温度, °F/°C	700/37 1	700/37 1	700/37 1	500/26 0
苯转化率, %	13	39	41	38
H ₂ 消耗, 标准立方英尺/桶	360	250	260	30
C ₅ +收率, 进料的体积%	101.7	95.6	92.1	90.8
C ₆ -C ₁₀ 烯烃/萘芳构化	(22)	(2)	5	20
收率, HC 进料的重量%				
C ₁ -C ₂	0.1	0.3	0.6	0.5
丙烷	0.0	1.3	2.7	2.5
正丁烷	0.0	1.5	2.3	2.3
异丁烷	0.0	1.6	2.2	2.1
正戊烷	0.5	1.2	1.4	1.4
异戊烷	0.2	2.5	2.3	2.1

戊烯	0.0	0.0	0.0	0.2
总 C ₆ +	99.7	91.8	88.7	88.8
C ₆ -C ₁₀ 正烷烃	8.0	4.7	3.8	3.8
C ₆ -C ₁₀ 异烷烃	23.2	17.0	15.6	15.3
C ₆ -C ₁₀ 烯烃	0.0	0.0	0.0	0.6
苯	7.9	5.6	5.4	5.6
C ₆ -C ₁₀ 萘	13.6	12.3	11.1	7.8
C ₇ -C ₁₀ 芳烃	31.7	37.5	38.9	41.2
C ₁₁ +	15.2	15.4	14.2	14.0
总硫, ppmw	75	32	20	31
氮, ppmw	2	3	3	56
C ₅ +研究法辛烷值	77.5	88.2	89.5	91.8
C ₅ +马达法辛烷值	72.9	81.2	81.9	83.3

注：显示于()的值代表负值(降低)，其反映出产物中的芳烃比进料中的少。

如表 5 所示，在恒定的 HDT 苛刻度下提高 ZSM-5 的温度导致了辛烷值提高和 C₅+收率降低。由于在 HDT 催化剂上的饱和，与 13%相比，在 399-427 °C (750-800°F) ZSM-5 温度下还观察到苯明显的转化约 40%。还可达到脱硫量高于 94%。由于在酸性催化剂上裂化粗汽油烯烃的转化率提高，而不是在 HDT 催化剂上的氢消耗反应，所以随着 ZSM-5 温度的提高氢消耗降低；通过降低对加氢脱硫影响不大的 HDT 温度至 260 °C (500°F) 可进一步降低氢的消耗。由于芳烃饱和降低，较低的 HDT 温度还导致产物辛烷值的提高。进料烯烃和萘的芳构化保持在低的水平，并在两者的加工步骤中相对于进料芳烃的量甚至可减少。在所有情况下液体收率是高的，当实现了产物体积增加时，在低的第一步骤温度下得到了最高的收率。