



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110760337 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201810847822.1

(22)申请日 2018.07.27

(71)申请人 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

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 王文寿 毛安国 刘宪龙 徐莉
刘玉良 张久顺

(74)专利代理机构 北京英创嘉友知识产权代理
事务所(普通合伙) 11447

代理人 周建秋 郑永胜

(51)Int.Cl.

C10G 67/06(2006.01)

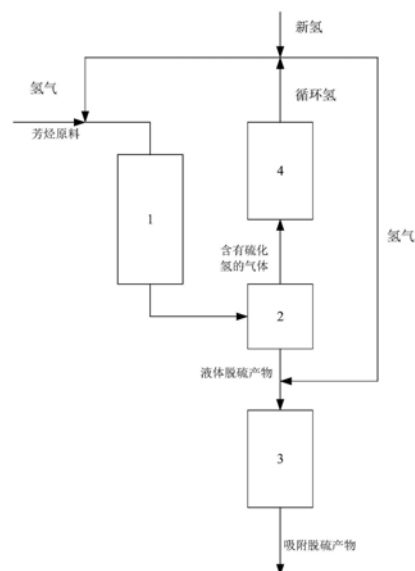
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种芳烃原料的脱硫方法和设备

(57)摘要

本发明涉及一种芳烃原料的脱硫方法和设备,该方法包括:将芳烃原料引入选择性加氢脱硫反应器中在临氢条件下与选择性加氢脱硫催化剂接触并进行选择性加氢脱硫反应,然后进行气液分离,得到含有硫化氢的气体和液体脱硫产物;将所得液体脱硫产物引入吸附脱硫反应器中在临氢条件下与吸附脱硫催化剂接触并进行吸附脱硫反应,得到液态的吸附脱硫产物和待生吸附脱硫剂。本发明的方法和设备可以脱除芳烃原料中的硫含量至0.1ppm以下,且芳烃损失小。



1. 一种芳烃原料的脱硫方法,该方法包括:

将芳烃原料引入选择性加氢脱硫反应器中在临氢条件下与选择性加氢脱硫催化剂接触并进行选择性加氢脱硫反应,然后进行气液分离,得到含有硫化氢的气体 and 液体脱硫产物;其中,所述芳烃原料的硫含量大于50ppm,液体脱硫产物的硫含量在20ppm以上,液体脱硫产物芳烃收率大于99重量%,液体脱硫产物芳烃收率=液体脱硫产物中芳烃重量/芳烃原料中芳烃重量;

将所得液体脱硫产物引入吸附脱硫反应器中在临氢条件下与吸附脱硫催化剂接触并进行吸附脱硫反应,得到液态的吸附脱硫产物和待生吸附脱硫剂;其中,所述吸附脱硫产物的硫含量小于0.1ppm,所述吸附脱硫产物芳烃收率大于99重量%,吸附脱硫产物芳烃收率=吸附脱硫产物中芳烃重量/液体脱硫产物中芳烃重量。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述芳烃原料为粗苯和/或焦化苯,所述芳烃原料的硫含量大于100ppm,所述芳烃原料中芳烃含量在50重量%以上;

所述吸附脱硫产物芳烃收率大于99.5重量%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述选择性加氢脱硫反应的条件包括:温度为80-350℃,绝对压力为0.5-5兆帕,氢气与芳烃原料的摩尔比为0.1-5,重时空速为0.1-100小时⁻¹;

所述选择性加氢脱硫反应器为固定床反应器、流化床反应器或固定流化床反应器。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述选择性加氢脱硫催化剂包括载体和负载在所述载体上的金属氧化物,所述金属氧化物中的金属为镍、钼、钴和钨中的一种或多种,所述载体为氧化铝;

以所述选择性加氢脱硫催化剂的干基为基准,所述选择性加氢脱硫催化剂中金属含量为1-16重量%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述气液分离的条件包括:温度为10-300℃,压力为0.1-4.0兆帕。

6. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括:将所述芳烃原料进行预热至80-350℃后再引入所述选择性加氢脱硫反应器中。

7. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括:将所得含有硫化氢的气体与脱硫剂接触并进行脱硫化氢处理后作为循环氢用于选择性加氢脱硫反应和/或吸附脱硫反应;其中,所述脱硫化氢处理的条件包括:温度为10-100℃,压力为0.1-3.0兆帕,所述脱硫剂为单乙醇胺和/或二乙醇胺。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述吸附脱硫反应的条件包括:温度为300-550℃,绝对压力为0.5-5兆帕,氢烃摩尔比为0.1-5,重时空速为0.1-100小时⁻¹;

所述吸附脱硫反应器为固定床反应器、流化床反应器或固定流化床反应器。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述吸附脱硫催化剂包括氧化锌、二氧化硅、氧化铝和活性金属,以所述吸附脱硫催化剂的干基重量为基准并以氧化物重量计,所述吸附脱硫催化剂中氧化锌占10-90重%,二氧化硅占5-85重%,氧化铝占5-30重%;以所述吸附脱硫催化剂的干基重量为基准并以元素重量计,所述吸附脱硫催化剂中所述活性金属的重量含量为5-30重%,所述活性金属为选自镍、钴、铜、铁、锰、钼、钨、银、锡和钼中的一种或多种。

10. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括:将所得液体脱硫产物预热至300-550℃后再引入所述吸附脱硫反应器中。

11. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括:将待生吸附脱硫剂进行再生后作为所述吸附脱硫催化剂使用,其中,所述再生的条件包括:温度为300-650℃,绝对压力为0.1-1.5兆帕,再生气体为含氧气气体,再生气体中氧气体积含量为0.5-50体积%。

12. 一种芳烃原料的脱硫设备,该设备包括选择性加氢脱硫反应器(1)、气液分离设备(2)和吸附脱硫反应器(3);

所述选择性加氢脱硫反应器(1)设置有芳烃原料入口、氢气入口和产物出口,所述气液分离设备(2)设置有物料入口、气体产物出口和液体产物出口,所述吸附脱硫反应器(3)设置有液体入口、氢气入口和脱硫产物出口;

所述选择性加氢脱硫反应器(1)的产物出口与所述气液分离设备(2)的物料入口流体连通,所述气液分离设备(2)的液体产物出口与所述吸附脱硫反应器(3)的液体入口流体连通。

13. 根据权利要求12所述的设备,其中,所述设备还包括脱硫化氢反应器(4),所述脱硫化氢反应器(4)设置有气体入口和气体出口,所述脱硫化氢反应器(4)的气体入口与所述气液分离设备(2)的气体产物出口流体连通,所述脱硫化氢反应器(4)的气体出口与所述选择性加氢脱硫反应器(1)的氢气入口和/或与所述吸附脱硫反应器(3)的氢气入口流体连通。

一种芳烃原料的脱硫方法和设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种芳烃原料的脱硫方法和设备。

背景技术

[0002] 石油炼制及煤化工的生产过程中会产生富含苯、甲苯、二甲苯以及乙苯等的芳烃原料,受工艺及上游原料影响,该芳烃原料中会含有一定量的硫化物,包括无机硫和有机硫,无机硫包括硫化氢、二硫化碳和羰基硫等,有机硫包括硫醇、硫醚、噻吩和苯丙噻吩等。硫化物的存在不但严重影响芳烃原料的质量,还严重限制了其后续利用。如苯选择性加氢制环己烯工艺中,要求原料中硫含量降低到0.1ppm以下,否则将导致加氢催化剂的失活。

[0003] 传统的加氢脱硫方法由于脱硫深度低,且容易导致芳烃的大量损失。近年来吸附脱硫发展较快,但是存在着硫容量较小的问题。美国专利US6274533、US6869522和US7427581等公开了对催化裂化汽油进行吸附脱硫的工艺,能够将催化裂化汽油中的硫脱除到10微克/克以下。中国专利CN101249440B公开了一种用于芳烃或含芳烃原料的加氢吸附脱硫催化剂的组成及应用方法,该催化剂硫容量大,可再生利用。但是仍存在着再生频繁的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种芳烃原料的脱硫方法和设备,本发明的方法和设备可以脱除芳烃原料中的硫含量至0.1ppm以下,且芳烃损失小。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供一种芳烃原料的脱硫方法,该方法包括:

[0006] 将芳烃原料引入选择性加氢脱硫反应器中在临氢条件下与选择性加氢脱硫催化剂接触并进行选择性加氢脱硫反应,然后进行气液分离,得到含有硫化氢的气体和液体脱硫产物;其中,所述芳烃原料的硫含量大于50ppm,液体脱硫产物的硫含量在20ppm以上,液体脱硫产物芳烃收率大于99重量%,液体脱硫产物芳烃收率=液体脱硫产物中芳烃重量/芳烃原料中芳烃重量;

[0007] 将所得液体脱硫产物引入吸附脱硫反应器中在临氢条件下与吸附脱硫催化剂接触并进行吸附脱硫反应,得到液态的吸附脱硫产物和待生吸附脱硫剂;其中,所述吸附脱硫产物的硫含量小于0.1ppm,所述吸附脱硫产物芳烃收率大于99重量%,吸附脱硫产物芳烃收率=吸附脱硫产物中芳烃重量/液体脱硫产物中芳烃重量。

[0008] 可选的,所述芳烃原料为粗苯和/或焦化苯,所述芳烃原料的硫含量大于100ppm,所述芳烃原料中芳烃含量在50重量%以上;

[0009] 所述吸附脱硫产物芳烃收率大于99.5重量%。

[0010] 可选的,所述选择性加氢脱硫反应的条件包括:温度为80-350℃,绝对压力为0.5-5兆帕,氢气与芳烃原料的摩尔比为0.1-5,重时空速为0.1-100小时⁻¹;

[0011] 所述选择性加氢脱硫反应器为固定床反应器、流化床反应器或固定流化床反应器。

[0012] 可选的,所述选择性加氢脱硫催化剂包括载体和负载在所述载体上的金属氧化物,所述金属氧化物中的金属为镍、钼、钴和钨中的一种或多种,所述载体为氧化铝;

[0013] 以所述选择性加氢脱硫催化剂的干基为基准,所述选择性加氢脱硫催化剂中金属含量为1-16重量%。

[0014] 可选的,所述气液分离的条件包括:温度为10-300℃,压力为0.1-4.0兆帕。

[0015] 可选的,所述方法还包括:将所述芳烃原料进行预热至80-350℃后再引入所述选择性加氢脱硫反应器中。

[0016] 可选的,所述方法还包括:将所得含有硫化氢的气体与脱硫剂接触并进行脱硫化氢处理后作为循环氢用于选择性加氢脱硫反应和/或吸附脱硫反应;其中,所述脱硫化氢处理的条件包括:温度为10-100℃,压力为0.1-3.0兆帕,所述脱硫剂为单乙醇胺和/或二乙醇胺。

[0017] 可选的,所述吸附脱硫反应的条件包括:温度为300-550℃,绝对压力为0.5-5兆帕,氢烃摩尔比为0.1-5,重时空速为0.1-100小时⁻¹;

[0018] 所述吸附脱硫反应器为固定床反应器、流化床反应器或固定流化床反应器。

[0019] 可选的,所述吸附脱硫催化剂包括氧化锌、二氧化硅、氧化铝、活性金属,以所述吸附脱硫催化剂的干基重量为基准并以氧化物重量计,所述吸附脱硫催化剂中氧化锌占10-90重%,二氧化硅占5-85重%,氧化铝占5-30重%;以所述吸附脱硫催化剂的干基重量为基准并以元素重量计,所述吸附脱硫催化剂中所述活性金属的重量含量为5-30重%,所述活性金属为选自镍、钴、铜、铁、锰、钼、钨、银、锡和钒中的一种或多种。

[0020] 可选的,所述方法还包括:将所得液体脱硫产物预热至300-550℃后再引入所述吸附脱硫反应器中。

[0021] 可选的,所述方法还包括:将待生吸附脱硫剂进行再生后作为所述吸附脱硫催化剂使用,其中,所述再生的条件包括:温度为300-650℃,绝对压力为0.1-1.5兆帕,再生气体为含氧气气体,再生气体中氧气体积含量为0.5-50体积%。

[0022] 本发明还提供一种芳烃原料的脱硫设备,该设备包括选择性加氢脱硫反应器、气液分离设备和吸附脱硫反应器;

[0023] 所述选择性加氢脱硫反应器设置有芳烃原料入口、氢气入口和产物出口,所述气液分离设备设置有物料入口、气体产物出口和液体产物出口,所述吸附脱硫反应器设置有液体入口、氢气入口和脱硫产物出口;

[0024] 所述选择性加氢脱硫反应器的产物出口与所述气液分离设备的物料入口流体连通,所述气液分离设备的液体产物出口与所述吸附脱硫反应器的液体入口流体连通。

[0025] 可选的,所述设备还包括脱硫化氢反应器,所述脱硫化氢反应器设置有气体入口和气体出口,所述脱硫化氢反应器的气体入口与所述气液分离设备的气体产物出口流体连通,所述脱硫化氢反应器的气体出口与所述选择性加氢脱硫反应器的氢气入口和/或与所述吸附脱硫反应器的氢气入口流体连通。

[0026] 本发明对硫含量较高的芳烃原料先进行选择性加氢脱硫反应以脱除芳烃原料中的大部分硫并保持较高的芳烃收率,然后再进行吸附脱硫,从而可以将芳烃原料中的硫含量降至0.1ppm以下。

[0027] 本发明吸附脱硫反应器中吸附脱硫催化剂的再生周期长,寿命长,吸附脱硫效率

高,芳烃损失少。

[0028] 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

[0029] 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:

[0030] 图1是本发明设备一种具体实施方式的结构示意图。

[0031] 附图标记说明

[0032] 1选择性加氢脱硫反应器 2气液分离设备 3吸附脱硫反应器

[0033] 4脱硫化氢反应器

具体实施方式

[0034] 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。

[0035] 本发明提供一种芳烃原料的脱硫方法,该方法包括:

[0036] 将芳烃原料引入选择性加氢脱硫反应器中在临氢条件下与选择性加氢脱硫催化剂接触并进行选择性加氢脱硫反应,然后进行气液分离,得到含有硫化氢的气体和液体脱硫产物;其中,所述芳烃原料的硫含量大于50ppm,液体脱硫产物的硫含量在20ppm以上,液体脱硫产物芳烃收率大于99重量%,优选大于99.2重量%,优选大于99.4重量%,优选不低于99.6重量%,液体脱硫产物芳烃收率=液体脱硫产物中芳烃重量/芳烃原料中芳烃重量;

[0037] 将所得液体脱硫产物引入吸附脱硫反应器中在临氢条件下与吸附脱硫催化剂接触并进行吸附脱硫反应,得到液态的吸附脱硫产物(优选在25℃、0.1兆帕下、即常温常压下为液态)和待生吸附脱硫剂;其中,所述吸附脱硫产物的硫含量小于0.1ppm,所述吸附脱硫产物芳烃收率大于99重量%,优选大于99.2重量%,优选大于99.4重量%,优选不低于99.6重量%,吸附脱硫产物芳烃收率=吸附脱硫产物中芳烃重量/液体脱硫产物中芳烃重量。

[0038] 本发明中,芳烃原料是本领域技术人员所熟知的,是指石油化工生产过程中所得富含芳烃的原料,例如可以为粗苯和/或焦化苯,所述芳烃原料的硫含量可以大于100ppm,优选大于150ppm,更优选大于180ppm,进一步优选不低于200ppm,一般在2000ppm以下,优选为1000ppm以下,更优选在300ppm以下,芳烃原料中的硫可以以硫化氢、二硫化碳、羰基硫、硫醇、硫醚、噻吩和苯丙噻吩等化合物存在,所述芳烃原料中芳烃含量在50重量%以上,优选在60重量%以上,更优选在70重量%以上,进一步优选在80重量%以上。

[0039] 根据本发明,选择性加氢脱硫反应以加氢脱硫反应为主,尽量避免芳烃加氢饱和反应,所述选择性加氢脱硫反应的条件可以包括:温度为80-350℃,优选为100-300℃,绝对压力为0.5-5兆帕,优选为1-3.5兆帕,氢气与芳烃原料的摩尔比为0.1-5,优选为0.3-2.5,重时空速为0.1-100小时⁻¹,优选为1-10小时⁻¹,所述选择性加氢脱硫反应器可以为固定床反应器、流化床反应器或固定流化床反应器,优选为固定床反应器。所述选择性加氢脱硫催化剂可以包括载体和负载在所述载体上的金属氧化物,所述金属氧化物中的金属可以为镍、钼、钴和钨中的一种或多种,优选包括镍、钼、钴和钨,所述载体可以为氧化铝;以所述选择性加氢脱硫催化剂的干基为基准,所述选择性加氢脱硫催化剂中金属含量为1-16重

量%，选择性加氢脱硫催化剂可以商购，也可以自行制备，本发明并没有特殊限制。

[0040] 本发明中，气液分离用于分离选择性加氢脱硫产物中的气体产物和液体产物，所述气液分离的条件可以包括：温度为10-300℃，压力为0.1-4.0兆帕，可以在气液分离器，例如高压分离罐中进行。

[0041] 本发明中，所述方法还可以包括：将所述芳烃原料进行预热至80-350℃后再引入所述选择性加氢脱硫反应器中，可以将芳烃原料与氢气混合后一起预热，也可以将芳烃原料单独预热后再与氢气混合，优选将芳烃原料与氢气混合后一起预热。

[0042] 本发明中，含有硫化氢的气体还含有大量氢气，为了利用该部分氢气，所述方法还可以包括：将所得含有硫化氢的气体与脱硫剂接触并进行脱硫化氢处理后作为循环氢用于选择性加氢脱硫反应和/或吸附脱硫反应；其中，所述脱硫化氢处理的条件可以包括：温度为10-100℃，压力为0.1-3.0兆帕，所述脱硫剂为单乙醇胺和/或二乙醇胺，乙醇胺可以在较低温度下与硫化氢发生中和反应，从而吸附硫化氢，而在加热后可以释放硫化氢从而循环使用。由于氢气在反应中有所损失，还可以将新氢补充入脱硫后的循环氢中一起进行循环。

[0043] 本发明中，选择性加氢脱硫反应为了避免芳烃损失，脱硫程度较低，液体脱硫产物的硫含量一般20ppm以上，优选在30ppm以上，更优选在50ppm以上，更优选在55ppm以上，一般在80ppm以下，优选在70ppm以下，更优选在65ppm以下，吸附脱硫反应用于采用吸附脱硫催化剂进一步吸附芳烃原料中的硫，所述吸附脱硫反应的条件可以包括：温度为300-550℃，优选为350-500℃，绝对压力为0.5-5兆帕，优选为1-3.5兆帕，氢烃摩尔比为0.1-5，优选为0.3-2.5，重时空速为0.1-100小时⁻¹，优选为1-10小时⁻¹；所述吸附脱硫反应器可以为固定床反应器、流化床反应器或固定流化床反应器，由于流化床反应器具有设备成本高，设备庞大，操作复杂，处理原料量大等问题，对于原料量较少的芳烃原料，优选吸附脱硫反应器为固定床反应器或固定流化床反应器，更优选为固定床反应器，固定床反应器具有操作简单和设备成本低等优点。本发明先将芳烃原料进行选择性加氢脱硫反应，可以显著延长固定床反应器的再生周期。

[0044] 本发明中，吸附脱硫催化剂优选为应用在S-Zorb平台上的吸附剂，例如可以包括氧化锌、二氧化硅、氧化铝和活性金属，其中氧化锌、二氧化硅和氧化铝作为吸附剂的载体组分，而活性金属作为吸附剂的活性组分，以所述吸附脱硫催化剂的干基重量为基准并以氧化物重量计，所述吸附脱硫催化剂中氧化锌可以占10-90重%，优选占15-70重量%，二氧化硅可以占5-85重%，优选占10-60重量%，氧化铝可以占5-30重量%，优选占10-25重量%；以所述吸附脱硫催化剂的干基重量为基准并以元素重量计，所述吸附脱硫催化剂中所述活性金属的重量含量可以为5-30重量%，所述活性金属可以为选自镍、钴、铜、铁、锰、钼、钨、银、锡和钒中的一种或多种。

[0045] 本发明中，所述方法还可以包括：将所得液体脱硫产物预热至300-550℃后再引入所述吸附脱硫反应器中，可以将液体脱硫产物与氢气混合后一起预热，也可以将液体脱硫产物单独预热后再与氢气混合，优选将液体脱硫产物与氢气混合后一起预热。

[0046] 本发明中，所述方法还可以包括：将待生吸附脱硫剂进行再生后作为所述吸附脱硫催化剂使用，其中，所述再生的条件可以包括：温度为300-650℃，优选为350-550℃，绝对压力为0.1-1.5兆帕，再生气体为含氧气气体，再生气体中氧气体积含量为0.5-50体积%，优选为2-35体积%，含氧气气体可以为氧气和/或空气、或者为氧气与氮气的混合物、或者

为空气与氮气的混合物。

[0047] 本发明还提供一种芳烃原料的脱硫设备,该设备包括选择性加氢脱硫反应器1、气液分离设备2和吸附脱硫反应器3;

[0048] 所述选择性加氢脱硫反应器1设置有芳烃原料入口、氢气入口(芳烃原料入口和氢气入口可以为同一入口)和产物出口,所述气液分离设备2设置有物料入口、气体产物出口和液体产物出口,所述吸附脱硫反应器3设置有液体入口、氢气入口(液体入口和氢气入口可以为同一入口)和脱硫产物出口;

[0049] 所述选择性加氢脱硫反应器1的产物出口与所述气液分离设备2的物料入口流体连通,所述气液分离设备2的液体产物出口与所述吸附脱硫反应器3的液体入口流体连通。

[0050] 本发明中,含有硫化氢的气体还含有大量氢气,为了利用该部分氢气,所述设备可以还包括脱硫化氢反应器4,所述脱硫化氢反应器4可以设置有气体入口和气体出口,所述脱硫化氢反应器4的气体入口可以与所述气液分离设备2的气体产物出口流体连通,所述脱硫化氢反应器4的气体出口可以与所述选择性加氢脱硫反应器1的氢气入口和/或与所述吸附脱硫反应器3的氢气入口流体连通。

[0051] 下面结合附图通过具体实施方式进一步说明本发明,但是本发明并不因此而得到任何限制。

[0052] 如图1所示,芳烃原料与氢气混合后一起进入选择性加氢脱硫反应器1进行选择性加氢脱硫反应,所得选择性加氢脱硫产物进入气液分离设备2中进行气液分离,得到含有硫化氢的气体和液体脱硫产物。液体脱硫产物与氢气混合后进入吸附脱硫反应器3中进行吸附脱硫反应,得到吸附脱硫产物。含有硫化氢的气体进入脱硫化氢反应器4中进行脱硫化氢处理,所得循环氢与新氢混合后返回选择性加氢脱硫反应器和吸附脱硫反应器进行反应。

[0053] 下面的实施例将对本发明予以进一步说明,但并不因此而限制本发明。

[0054] 实施例和对比例中:

[0055] 选择性加氢脱硫催化剂采用负载NiO和MoO₃的氧化铝催化剂,NiO含量为3.2重量%,MoO₃含量为18.2重量%。

[0056] 吸附脱硫催化剂的商业牌号为FCAS,以氧化锌、硅石和氧化铝为载体,负载Ni作为活性金属。

[0057] 芳烃原料选用芳烃含量为84重量%的粗苯(相对分子量记作78克/摩尔),硫含量为200ppm;

[0058] 产物和原料中硫含量采用X射线荧光法进行测定,芳烃含量采用多维色谱烃组成测定法进行测定。

[0059] 对比例1

[0060] 将16克FCAS吸附脱硫催化剂装于小型固定流化床反应器中,首先在压力为2.5兆帕、氢气流速为9升/小时、温度为400℃的条件下对吸附脱硫催化剂进行预还原2小时,然后使用粗苯作为原料,与氢气一次性混合后,在绝对反应压力为2.5兆帕、氢烃摩尔比为2.5、重时空速为2小时⁻¹、温度为400℃的反应条件下进行吸附脱硫反应,每隔6小时收集常温常压下液态的吸附脱硫产物,硫含量和芳烃收率列于表2。

[0061] 对比例2

[0062] 将16克选择性加氢脱硫催化剂装于小型固定流化床反应器中,首先在压力为1.4

兆帕、氢油摩尔比为1.5、程序升温条件下对催化剂进行预硫化,预硫化试剂选用硫重量分数为1%的二硫化碳环己烷溶液,程序升温条件为:150℃保持2小时,230℃保持2小时,280℃保持2小时,320℃保持2小时,重时空速为2小时⁻¹。然后使用粗苯作原料,与氢气一次性混合后,在绝对反应压力为1.4兆帕、氢烃摩尔比为2.5、重时空速为2小时⁻¹、温度为300℃的反应条件下进行选择加氢脱硫反应,反应产物进行分离,得到常温常压下的液体脱硫产物,液体脱硫产物的硫含量和芳烃收率列于表1。

[0063] 对比例3

[0064] 将16克选择性加氢脱硫催化剂装于小型固定流化床反应器中,首先在压力为2.5兆帕、氢油摩尔比为1.5、程序升温条件下对催化剂进行预硫化,预硫化试剂选用硫重量分数为1%的二硫化碳环己烷溶液,程序升温条件为:150℃保持2小时,230℃保持2小时,280℃保持2小时,320℃保持2小时,重时空速为2小时⁻¹。然后使用粗苯作原料,与氢气一次性混合后,在绝对反应压力为2.5兆帕、氢烃摩尔比为4.5、重时空速为1.5小时⁻¹、温度为320℃的反应条件下进行选择加氢脱硫反应,反应产物进行分离,得到常温常压下的液体脱硫产物,液体脱硫产物的硫含量和芳烃收率列于表1。

[0065] 实施例1

[0066] 重复对比例2的实验,液体脱硫产物的硫含量和芳烃收率列于表1。

[0067] 将16克FCAS吸附脱硫催化剂装于小型固定流化床反应器中,首先在压力2.5兆帕、氢气9升/小时、温度为400℃的条件下对吸附脱硫催化剂进行预还原2小时,然后将本实施例所得液体脱硫产物与氢气混合后,在绝对反应压力为2.5兆帕、氢烃摩尔比为2.5、重时空速为2小时⁻¹、温度为400℃的反应条件下进行吸附脱硫反应,每隔6小时收集液态的吸附脱硫产物,硫含量和芳烃收率列于表2。

[0068] 实施例2

[0069] 重复对比例2的实验,液体脱硫产物的硫含量和芳烃收率列于表1。

[0070] 将16克FCAS吸附脱硫催化剂装于小型固定流化床反应器中,首先在压力2.5兆帕、氢气9升/小时、温度为400℃的条件下对吸附脱硫催化剂进行预还原2小时,然后将本实施例所得液体脱硫产物与氢气混合后,在绝对反应压力为2.5兆帕、氢烃摩尔比为2.5、重时空速为2小时⁻¹、温度为430℃的反应条件下进行吸附脱硫反应,每隔6小时收集液态的吸附脱硫产物,硫含量和芳烃收率列于表2。

[0071] 实施例3

[0072] 重复对比例2的实验,液体脱硫产物的硫含量和芳烃收率列于表1。

[0073] 将16克FCAS吸附脱硫催化剂装于小型固定流化床反应器中,首先在压力2.5兆帕、氢气9升/小时、温度为400℃的条件下对吸附脱硫催化剂进行预还原2小时,然后将本实施例所得液体脱硫产物与氢气混合后,在绝对反应压力为2.5兆帕、氢烃摩尔比为2.5、重时空速为2小时⁻¹、温度为380℃的反应条件下进行吸附脱硫反应,每隔6小时收集液态的吸附脱硫产物,硫含量和芳烃收率表2。

[0074] 从表1可以看出,对比例2在保证芳烃收率的情况下,采用选择性加氢脱硫反应无法脱除芳烃原料中的硫含量小于0.1ppm,对比例3在脱除芳烃原料中硫含量小于0.1ppm的情况下,芳烃收率大幅度下降。

[0075] 从表2可以看出,完全采用吸附脱硫方式对芳烃原料进行脱硫,虽然可以一次性将

硫脱除至小于0.1ppm,但是再生周期短。

[0076] 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。

[0077] 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,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0078] 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发明的内容。

[0079] 表1

	产品					
	对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 1	实施例 2	实施例 3
[0080] 加氢液体脱硫产物 硫含量, ppm	-	60	<0.1	62	58	61
加氢液体脱硫产物 芳烃收率, 重量%	-	99.6	98.3	99.6	99.5	99.6

[0081] 表2

	对比例 1	对比例 2	实施例 1	实施例 2	实施例 3
反应时间, 小时	吸附脱硫产物硫含量				
6	<0.1	-	<0.1	<0.1	<0.1
12	<0.1		<0.1	<0.1	<0.1
18	<0.1		<0.1	<0.1	<0.1
24	<0.1		<0.1	<0.1	<0.1
30	1.2		<0.1	<0.1	<0.1
36	1.8		<0.1	<0.1	<0.1
42	2.7		<0.1	<0.1	<0.1
48	4.8		<0.1	<0.1	<0.1
54	5.1		<0.1	<0.1	<0.1
60	6.4		<0.1	<0.1	<0.1
	吸附脱硫产物芳烃收率				
6	99.5	-	99.7	99.6	99.7
12	99.6		99.7	99.6	99.8
18	99.6		99.7	99.7	99.8
24	99.7		99.8	99.7	99.7
30	99.8		99.8	99.7	99.8
36	99.8		99.8	99.8	99.8
42	99.9		99.9	99.7	99.9
48	99.9		99.8	99.8	99.9
54	99.9		99.9	99.9	99.8
60	99.9		99.9	99.9	99.9

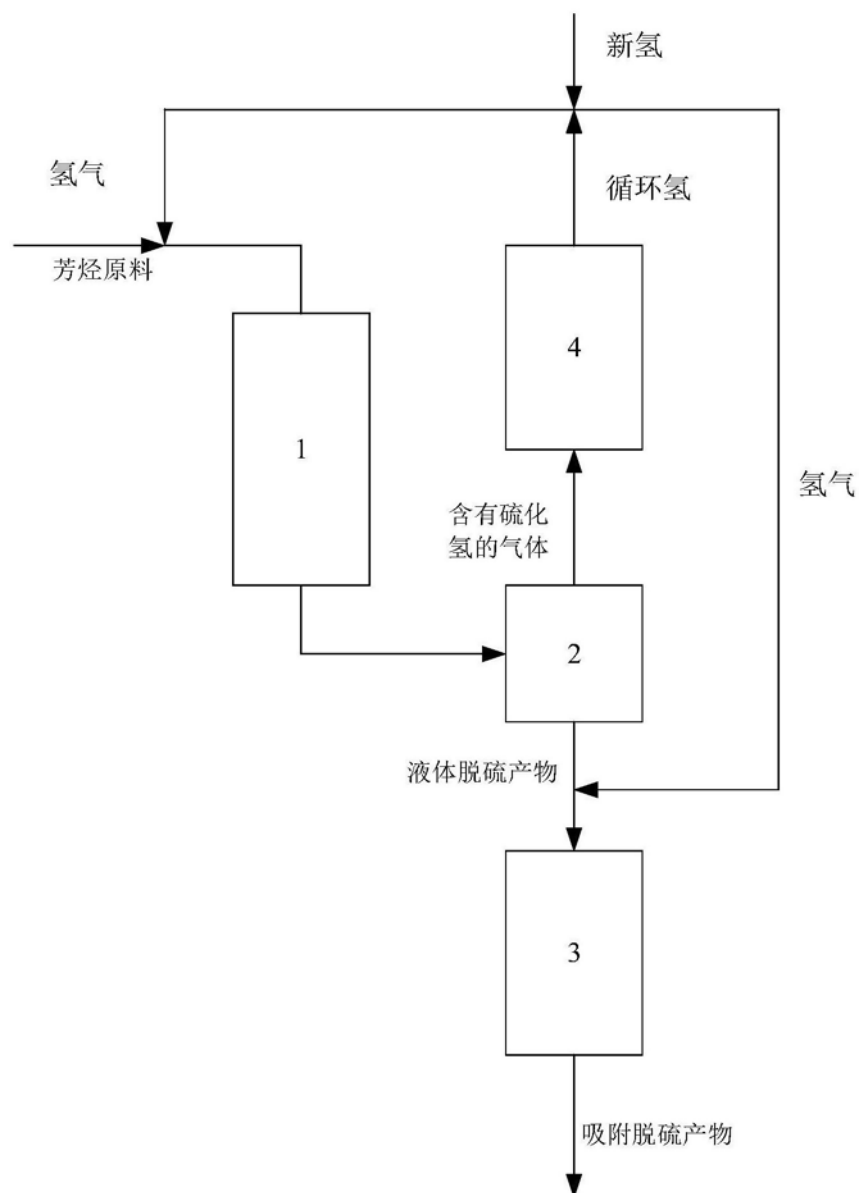


图1