



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104981533 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201380070377. 8

(22) 申请日 2013. 12. 13

(30) 优先权数据

13/00065 2013. 01. 14 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 07. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2013/053069 2013. 12. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/108612 FR 2014. 07. 17

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 O. 图扎兰 P. 勒弗莱夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段家荣 杨思捷

(51) Int. Cl.

C10G 45/06(2006. 01)

C10G 45/10(2006. 01)

C10G 45/36(2006. 01)

C10G 45/40(2006. 01)

C10G 65/04(2006. 01)

C10G 65/06(2006. 01)

C10G 67/02(2006. 01)

C10G 7/00(2006. 01)

C10G 69/04(2006. 01)

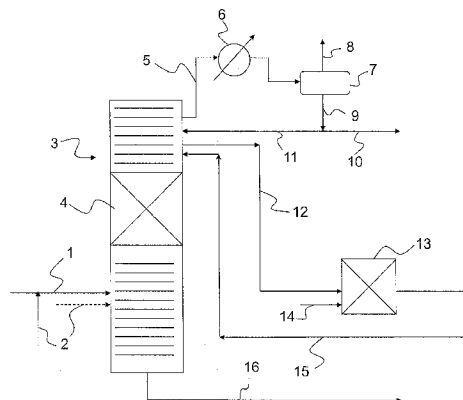
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

制造具有低硫含量的汽油的方法

(57) 摘要

本发明涉及处理包含二烯烃、烯烃和包括醇的含硫化合物的汽油的方法,其中:- 将汽油注入包含至少一个反应区(4)的蒸馏塔(3)中,所述反应区(4)包括包含基底和至少一种第 VIII 族的元素的至少第一催化剂,所述注入在位于反应区(4)下方的水平处进行,以此方式令该汽油的至少一种馏分与该反应区(4)的催化剂接触并通过与二烯烃的反应将所述馏分的至少一部分硫醇转化为含硫化合物,并制造在所述蒸馏塔(3)顶部排出的脱硫轻质汽油;该方法还包括以下阶段:- 在位于反应区(4)上方和蒸馏塔(3)顶部下方的水平处排出中间汽油馏分;- 在该塔的底部排出包含大部分该含硫化合物的重质汽油;- 令所述中间汽油馏分在脱硫醇反应器(13)中在硫化物形式的第二催化剂的存在下任选与氢接触,以这种方式制造含有硫化物的流出物;- 将获自脱硫醇反应器的流出物在该蒸馏塔(3)中再循环。



1. 处理包含二烯烃、烯烃和包括硫醇的含硫化合物的汽油的方法，其中：
  - 将汽油注入包含至少一个反应区(4)的蒸馏塔(3)中，所述反应区(4)包括包含载体和至少一种第 VIII 族元素的至少一种第一催化剂，所述注入在位于反应区(4)下方进行，以此方式令该汽油的至少一种馏分与该反应区(4)的催化剂接触并通过与二烯烃的反应将所述馏分的至少一部分硫醇转化为含硫化合物，并制造在所述蒸馏塔(3)顶部排出的脱硫轻质汽油；该方法还包括以下阶段：
    - 在位于反应区(4)上方和蒸馏塔(3)顶部下方排出中间汽油馏分；
    - 在该塔的底部排出包含大部分该含硫化合物的重质汽油；
    - 令所述中间汽油馏分在脱硫醇反应器(13)中在硫化物形式的第二催化剂的存在下任选与氢接触，所述第二催化剂包含载体、至少一种选自第 VIII 族的元素和至少一种选自第 VIB 族的元素，第 VIII 族的元素含量按氧化物重量计为该催化剂总重量的 1 重量至 30 重量%，并且第 VIB 族的元素含量按氧化物重量计为该催化剂总重量的 1 至 30 重量%，以这种方式制造含有硫化物的流出物；
    - 将获自脱硫醇反应器的流出物在该蒸馏塔(3)中再循环。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中在位于反应区(4)上方的板上进行液相中间汽油馏分的排出。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中在位于反应区(4)上方的两块塔板之间进行蒸汽相中间汽油馏分的排出。
4. 如前述权利要求之一所述的方法，其中第一催化剂包含镍，其含量相对于催化剂总重量按镍氧化物重量计为 10 至 60 重量%。
5. 如权利要求 1 至 3 之一所述的方法，其中第一催化剂包含钯，其含量相对于催化剂总重量按钯金属重量计为 0.1 至 2 重量%。
6. 如前述权利要求之一所述的方法，其中在 50 至 150°C 和在 0.4 至 5 MPa 的压力实现反应段中汽油馏分的接触。
7. 如前述权利要求之一所述的方法，其中在氢的存在下实现反应段中汽油馏分的接触。
8. 如前述权利要求之一所述的方法，其中第二催化剂包含镍和钼，镍的含量相对于催化剂总重量按镍氧化物重量计为 1 至 30 重量%，钼含量相对于催化剂总重量按钼氧化物重量计为 1 至 30 重量%。
9. 如前述权利要求之一所述的方法，其中该蒸馏塔以使得在该塔(3)的顶部回收包含具有 2 至 5 个碳原子的化合物的轻质汽油或包含具有 2 至 6 个碳原子的化合物的轻质汽油的方式构造。
10. 如前述权利要求之一所述的方法，其中中间汽油的脱硫醇阶段在 50 至 150°C、优选 80°C 至 130°C 的温度，在 0.4 MPa 至 5 MPa、优选 0.6 MPa 至 2 MPa 的压力以 0.5 至 10 h<sup>-1</sup> 的液体时空速(LHSV)进行中间汽油的脱硫醇阶段。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其中脱硫醇反应器使用的压力等于从塔中排出的中间汽油的压力，因液压回路所造成的压降而降低。
12. 如前述权利要求之一所述的方法，其中对轻质汽油进行冷凝和分离阶段以回收未消耗的氢。

13. 如前述权利要求之一所述的方法,其中在加氢脱硫单元中处理重质汽油馏分。
14. 如前述权利要求之一所述的方法,其中汽油是催化裂化汽油。

## 制造具有低硫含量的汽油的方法

[0001] 本发明涉及处理包含二烯烃、烯烃和包括硫醇的含硫化合物的汽油以便提供具有极低硫含量并同时保持辛烷值的该汽油的轻质馏分的方法。

[0002] 现有技术状态

生产符合新环境标准的新配方汽油特别要求略微降低它们的烯烃浓度但是显著降低它们的芳族化合物(主要是苯)与硫的含量。占汽油池的 30 至 50% 的催化裂化汽油具有高烯烃和硫含量。存在于新配方汽油中的硫几乎 90% 可以归因于催化裂化汽油(FCC,“流体催化裂化”,或在流化床中的催化裂化)。汽油且主要是 FCC 汽油的脱硫(加氢脱硫)因此对实现该规范具有显著的重要意义。

[0003] 送至该催化裂化的原料通过加氢处理(加氢脱硫)进行的预处理获得通常含有小于 100 ppm 的硫的 FCC 汽油。但是,这些加氢处理单元在苛刻的温度和压力条件下运行,这构成了氢的显著消耗和高水平的投资。此外,全部原料均要被脱硫,这导致处理非常大量的原料。

[0004] 为了满足硫的规范,因此必须通过加氢处理(或加氢脱硫)来后处理该催化裂化汽油。当在本领域技术人员已知的常规条件下进行该后处理时,也有可能降低该汽油的硫含量。但是,该方法表现出的主要缺点在于因加氢处理过程中烯烃的饱和而导致馏分辛烷值的极显著降低。

[0005] 专利 US 4 131 537 教导了根据其沸点将该汽油分馏成几种(优选三种)馏分以及在可能不同的条件下和在包含至少一种 VIB 族和 / 或 VIII 族金属的催化剂的存在下将它们脱硫的优点。该专利中表示,当该汽油被分馏成三种馏分时,以及在温和条件下处理具有中间沸点的馏分时,获得更大的益处。

[0006] 法国专利 FR 2 785 908 教导了将该汽油分馏为轻质馏分和重质馏分并随后在镍-基催化剂上进行轻质汽油的特定加氢处理和包含至少一种 VIII 族金属和 / 或至少一种 VIB 族金属的催化剂上进行重质汽油的加氢处理的优点。

[0007] 美国专利 US 6, 440, 299 描述了一种使用催化蒸馏塔消除烃原料的硫醇的方法。该塔的催化床位于供给源上方以便仅处理该原料的轻质馏分。使用的催化剂是具有基于镍-硫化物的载体的催化剂,硫醇消除通过加成到二烯烃上的硫醚化反应在该催化剂上实施。但是,该方法难以获得满足最严格的环境标准(按重量计 50 ppm,在某些国家甚至为按重量计 30 或 10 ppm)的处理汽油轻质馏分中的硫含量。事实上,当原料中二烯烃的量较低和 / 或硫醇的量较大时,催化剂中硫醇转化的动力学变得困难。为了将转化率保持在高水平,必须提高温度或限制塔内的内部流通。可以仅经由塔内压力的提高来实现在轻质汽油的馏分 iso- 点(iso-point)处在提高温度下的运行,但是,提高塔内压力受限于该塔的设计。限制内部流通(通过降低例如内部回流速率)表现出降低该塔的分离能力并由此降低该轻质馏分中未转化的轻质硫醇的回收率的缺点。

[0008] 专利 US 7, 638, 041 描述了用于将 FCC 汽油馏分脱硫的方法,该方法使用并入含有硫醚化催化剂的反应区的第一催化蒸馏塔。该催化剂能够通过二烯烃反应将硫醇转化为硫醚。该蒸馏塔以使得能够分离以下成分的方式运行:

- 在该塔顶部,分离从中除去硫醇的轻质汽油,
- 通过位于反应段下方的排放口,分离含有二烯烃的所谓“中间”汽油,
- 在该塔底部,分离含有包括通过硫醚化制得的硫醚的含硫化合物的所谓“重质”汽油。

[0009] 关于中间汽油,其随后可以在包含用于将二烯烃选择性氢化为烯烃的催化剂床的第二蒸馏塔中处理。随后由第二蒸馏塔的顶部回收在第一蒸馏塔中再循环的该中间汽油的轻质馏分。

[0010] US 7,638,041 的方法中轻质硫醇的转化可能存在问题。实际上,通过加成到该原料的轻质二烯烃上来实现硫醇的消除(其它二烯烃在该氢化催化剂上至少部分被氢化)。但是,已知基于第 VIII 族的金属氧化物的催化剂也催化二烯烃的选择性氢化。这两个反应因此在轻质二烯烃上同时发生,导致最轻质硫醇的硫醚化的有限转化率,所述最轻质硫醇由此在该塔的顶部夹带到该轻质汽油中。

[0011] 本发明的一个目的因此是提出制造具有极低硫含量的轻质汽油的方法,即具有按重量计小于 50 ppm 且优选按重量计小于 30 ppm 或 10 ppm 的硫含量,同时限制辛烷值的损失,该方法还相对简单,并需要最小的可能的投资。

#### [0012] 发明概述

为此,提出了处理包含二烯烃、烯烃和包括硫醇的含硫化合物的汽油的方法,其中;

- 将汽油注入包含至少一个反应区的蒸馏塔中,所述反应区包括包含载体和至少一种第 VIII 族的元素的至少一种第一催化剂,所述注入在位于反应区下方进行,以此方式令该汽油的至少一种馏分与该反应区的催化剂接触并通过与二烯烃的反应将所述馏分的至少一部分硫醇转化为含硫化合物,并制造在所述蒸馏塔顶部排出的脱硫轻质汽油;

该方法还包括以下阶段:

- 在位于反应区上方和蒸馏塔顶部下方排出中间汽油馏分;
- 在该塔的底部排出包含大部分该含硫化合物的重质汽油;
- 令所述中间汽油馏分在脱硫醇反应器中在硫化物形式的第二催化剂的存在下任选与氢接触,所述第二催化剂包含载体、至少一种选自第 VIII 族的元素和至少一种选自第 VIB 族的元素,第 VIII 族的元素含量按氧化物重量计为该催化剂总重量的 1 重量至 30 重量%,并且第 VIB 族的元素含量按氧化物重量计为该催化剂总重量的 1 至 30 重量%,以这种方式制造含有硫化物的流出物;
- 将获自脱硫醇反应器的流出物在该蒸馏塔中再循环。

[0013] 本发明的方法包含在具有反应区的蒸馏塔中处理该汽油的阶段,所述反应区包含能够令待处理的汽油中存在的硫醇与二烯烃反应以形成硫醚的催化剂。

[0014] 该反应区以使得在该蒸馏塔顶部蒸馏的汽油所夹带的轻质硫醇与二烯烃接触以形成硫醚的方式放置在蒸馏塔的上部,所述硫醚由此被夹带至该塔的底部。

[0015] 当在该塔顶部蒸馏的轻质汽油馏分在氢的存在下与本发明的反应区(4)的催化剂接触时,该催化剂能够选择性氢化该二烯烃并异构化其双键在外部位置和内部位置的烯烃。当汽油的轻质馏分用作醚化单元的原料(例如用于生产叔戊基甲基醚(TAME))时,由于这些高度不饱和的化合物在该类型的方法中容易形成胶,将所述二烯烃选择性氢化成烯烃的反应相当重要。将该轻质馏分直接送至汽油池时,同样有利的是氢化该二烯烃,因为当氧

气返回该储存罐时所述二烯烃倾向于产生胶。

[0016] 本发明的方法还进行了一个阶段,其中中间汽油的馏分在反应段上方排出,以便通过令还未在蒸馏塔中转化为硫醚的残余轻质硫醇与所述中间馏分的烯烃在专用于此目的的反应器中反应来处理所述残余轻质硫醚。所述“脱硫醇”反应如下进行:

- 主要通过将硫醇直接加成到烯烃的双键上来制造硫化物;
- 或者,但是以少数方式,通过氢解装置:存在于该反应器中的氢通过与硫醇接触产生 $H_2S$ ,其随后加成到烯烃的双键上以形成更重质的硫醇。

[0017] 脱硫醇反应器中硫醇的转化率水平非常高(>90%且经常>95%),因为脱硫醇反应在以高含量存在于该中间馏分中的烯烃上选择性地进行的。

[0018] 硫醇的转化效率尤其与存在非常有利于脱硫醇反应的该中间汽油馏分中的硫醇/烯烃比相关(该比通常高于待处理的汽油的比)。

[0019] 根据本发明,获自脱硫醇反应器的流出物随后以使得经由在蒸馏塔底部排出的汽油回收由此形成的硫化物和重质硫醇的方式在该蒸馏塔中再循环。在该塔底部回收的该重质汽油馏分可以随后在专用的加氢脱硫单元中处理。

[0020] 根据本发明,在反应段上方排出中间馏分可以是在该塔的板上进行的液体排出,或者是在两个板之间进行的蒸汽排出。在液体排出的情况下,简单的再循环泵将能够朝向该反应器引导该中间汽油馏分并确保该再循环。

[0021] 中间汽油馏分的液体排出在溶解于液相中的硫醇因例如二烯烃的氢化与硫醚化之间的竞争而未能转化的情况下是特别有利的。

[0022] 在蒸汽排出的情况下,排出的中间汽油优选在脱硫醇反应器中处理前冷凝,在所述脱硫醇反应器中优选在液相中进行催化反应。来自中间汽油馏分的蒸汽排出在最轻质硫醇(尤其包括甲硫醇或乙硫醇)未能转化的情况下是特别有利的。如果该原料包含高浓度的此类轻质硫醇,后者难以通过硫醚化在反应区(4)中转化,因为所述轻质硫醇在整个分离阶段中以使得它们不接触硫醚化催化剂(所述催化剂在烃液相的存在下运行)的方式夹带在该蒸汽相中。

[0023] 应当强调的是,在原料中存在 $H_2S$ 的情况下,其通过与二烯烃、甚至烯烃的双键接触转化为硫醇,所述硫醇通过本发明的催化塔中使用的催化剂重组。这些重组硫醇随后通过脱硫醇反应器的催化剂作用所造成的加成到中间汽油馏分的烯烃来转化为硫化物。这些硫化物类型的化合物(其沸点高于起始重组硫醇)随后夹带在重质汽油馏分中,所述重质汽油馏分在再循环后在该塔底部排出。

[0024] 本发明的方法的优点因此在于:由于该脱硫醇反应器并再循环其流出物,尽管在原料中存在 $H_2S$ ,仍能产生轻质汽油馏分的非常高的脱硫率。

[0025] 本发明的方法的另一优点在于:通过加成到原料的二烯烃从而在蒸馏塔中转化硫醇造成中间汽油馏分中烯烃与硫醇之间的摩尔比的显著提高,这使得后继阶段中的脱硫醇效率也因存在有利的烯烃/硫醇比而得以改善。

[0026] 本发明的方法的另一优点在于以下事实:由于最轻质含硫化合物的主要部分以使得它们夹带在重质汽油馏分中的方式转化为更高分子量的化合物,因此无需对蒸馏塔顶部回收的轻质汽油进行脱硫。不存在轻质汽油的脱硫阶段能够保留最轻质的烯烃,并由此限制与烯烃的至少部分氢化相关的辛烷值损失。

[0027] 应当强调的是,对于在本发明的方法中使用脱硫醇反应器而言,不需要催化氢化反应。因此,可加入的氢基本上用于保持催化剂的氢化表面状态以确保在脱硫醇反应中的高产率。由此,该方法的另一优点在于可以在相同的压力(因液压回路所造成的压降而降低)下进行这两个阶段,因为脱硫醇阶段仅需要少量溶解氢或甚至根本不需要。

[0028] 本发明的方法的另一优点在于,任选添加到脱硫醇反应器中的氢可以来自于氢的再循环,所述氢当在蒸馏塔中使用氢时在该蒸馏塔的顶部回收。

[0029] 本发明的方法的另一优点与催化塔和脱硫醇反应器的结合以及在该塔中再循环流出物所提供的灵活性相关。事实上,由于本发明的方法,有可能例如提高塔中的内部液体-蒸汽流通以改善其分离能力,并同时保持高的硫醇总转化率。事实上,该反应器可以在能够补偿该塔中的硫醚化造成的硫醇转化产率降低的运行条件下运行。

[0030] 该反应器的存在能够改善该塔的分离能力,以及将该轻质汽油馏分脱硫的性能,并且无需对现有的塔进行修改(例如增加板或特定内部元件)。由此,与单独使用的催化塔相比,本发明的方法对待处理原料的量或流速(例如待转化的硫醇的量)的变化不那么敏感。

[0031] 附图概述

本发明的这些方面以及其它方面将在参照附图的绘图详细描述本发明的特定实施方案时被阐明,其中:

- 图 1 显示了本发明的方法的第一简化图;
- 图 2 显示了本发明的方法的第二简化图。

[0032] 通常,在图中,类似的元件通过相同的附图标记来表示。

[0033] 发明详述

本发明作为其目的具有由汽油(优选获自催化裂化、焦化或减粘裂化的单元)开始制造具有低硫含量的汽油轻质馏分的方法。

[0034] 这一系列阶段使得最终能够获得其硫含量降低的轻质馏分,而不会显著降低烯烃含量,即使对高转化率而言,而无需通过加氢脱硫段处理该轻质汽油或求助于能够恢复汽油辛烷值的方法。

[0035] 本发明的方法由此能够提供其总硫含量按重量计小于 50 ppm、优选按重量计小于 30 ppm 和甚至小于 10 ppm 的轻质汽油馏分。

[0036] 在本申请的框架内,表述“催化塔”指的是其中至少同时发生催化反应和产物分离的一件设备。使用的这件设备可以包含配备有反应段的蒸馏塔,所述反应段包含催化剂床,并且其中该反应段布置在包含板的两个段之间。其还包括与至少一个反应器结合的蒸馏塔,所述至少一个反应器布置在所述塔内部并在所述塔的壁上。内部反应器可以作为汽相反应器或作为液相反应器以并流或逆流液/汽循环运行。

[0037] 催化蒸馏塔的使用具有优点——相对于实施包含反应器和蒸馏塔的系统——减少了单个元件的数量,因此降低了投资成本。使用催化塔能够控制该反应,同时促进所释放的热交换;该反应热可以被该混合物的蒸发热吸收。

[0038] 待处理的汽油

本发明的方法能够处理含有硫并且其沸点范围通常由具有 2 或 3 个碳原子的烃(C2 或 C3)的沸点附近延伸至最高大约 250°C、优选由具有 2 或 3 个碳原子的烃(C2 或 C3)的沸点

附近延伸至最高大约 220°C 并且以更优选方式由具有 5 个碳原子的烃的沸点附近延伸至最高大约 220°C 的任意类型的汽油馏分。本发明的方法还可以处理具有低于上述那些的最终沸点的原料,例如 C5 馏分——180°C。

[0039] 通常,能够被处理的整个汽油馏分(特别是来自 FCC 的那些)的硫含量按重量计大于 100 ppm,并且大多数时候它们按重量计大于 500 ppm。具有具有大于 200°C 的最终沸点的汽油,该硫含量按重量计常常大于 1,000 ppm;它们甚至在某些情况下达到按重量计大约 4,000 至 5,000 ppm 的值。

[0040] 此外,获自催化裂化单元的汽油平均含有 0.5 重量%至 5 重量%的二烯烃,20 重量%至 50 重量%的烯烃,10 ppm 至 0.5 重量%的硫,通常包含小于 300 ppm 的硫醇。该硫醇通常集中在汽油的轻质馏分中,更具体集中在沸点小于 120°C 的馏分中。

[0041] 要注意的是,存在于该汽油中的含硫化合物还可以包含杂环含硫化合物,如噻吩、烷基噻吩或苯并噻吩。

[0042] 参照图 1,待处理的汽油经由管道 1 (任选与经由管道 2 提供的氢混合)送入合并了催化反应区 4 的蒸馏塔 3 中,所述催化反应器 4 布置在该蒸馏塔 3 的上段中。将与氢混合的待处理汽油引入到位于该反应区 4 下方的该塔的段中。要注意的是,可替代地,氢不与待处理的汽油混合,而是直接引入到该塔中,如虚线形式的直线 2 所示。

[0043] 根据本发明,用于反应区 4 的催化剂包含沉积在多孔载体上的至少一种第 VIII 族的元素(新周期分类的第 8、9 和 10 族,Handbook of Chemistry and Physics, 第 76 版,1995-1996)并且初始可以为小直径挤出物或小球的形式。该催化剂具有适于催化蒸馏的结构形状,以便既充当用于进行该反应的催化剂又充当材料转移剂,以便具有在整个床中可用的分离的级。本发明的催化剂能够催化将硫醇(RSH)加成至二烯烃以形成分子量大于起始硫醇的硫醚类型的化合物的反应。通常,可以与二烯烃反应的硫醇是甲基硫醇、乙基硫醇、正丙基硫醇、异丙基硫醇、异丁基硫醇、叔丁基硫醇和正丁基硫醇。

[0044] 以一种优选的方式,用于反应区 4 的催化剂还能够选择性氢化该二烯烃并任选能够将其双键在外部位置的烯烃异构化为其双键在内部位置的异构体。

[0045] 根据一个优选实施方案,第 VIII 族的元素可以选自镍和钯。如果该元素是钯,其优选是该催化剂中唯一的活性金属,并且按钯的重量计以催化剂总重量的 0.1 至 2% 的含量存在。

[0046] 当该元素是除钯之外的元素,例如镍时,以氧化物形式表示的该第 VIII 族元素的重量含量通常为催化剂总重量的 10 至 60%。

[0047] 该催化剂的多孔载体可以选自氧化铝、铝酸镍、二氧化硅、碳化硅或这些氧化物的混合物。在一个优选方式中,使用氧化铝,在甚至更优选的方式中使用纯氧化铝。

[0048] 特别适于进行硫醇加成至二烯烃并选择性氢化二烯烃的催化剂包含沉积在氧化铝载体上的催化剂总重量的 40 至 60 重量%的氧化镍。

[0049] 根据本发明的方法,由该塔中排出至少三种馏分:

- 在该塔顶部蒸馏的所谓“轻质”馏分,
- 在位于该反应区上方和轻质馏分排出点下方的点处从该塔中排出的中间馏分,
- 在该塔底部回收的“重质”馏分,其沸点高于轻质馏分和中间馏分的沸点,并且其结合了最重质的含硫化合物如重质硫醇、噻吩、硫醚和二硫化物。



[0050] 令朝向反应区 4 蒸馏的汽油馏分——通常含有具有最高辛烷值的最轻质烯烃,以及硫醇类如甲基硫醇、乙硫醇、正丙基、异丙基硫醇、异丁基硫醇、叔丁基硫醇和正丁基硫醇——与反应区 4 的催化床接触。在该区域中,进行使用同样与该馏分一起蒸馏的二烯烃加成硫醇的反应以便制造硫醚。由此生成的硫醚产物具有高于起始硫醇的沸点,使得它们被分离并夹带在该催化蒸馏塔底部的“重质”馏分中。

[0051] 该催化蒸馏塔的运行压力通常为 0.4 至 5 MPa,优选为 0.6 至 2 MPa,并以优选方式为 0.6 至 1 MPa。在反应区中普遍存在的温度通常为 50 至 150℃,优选为 80 至 130℃。

[0052] 在该反应区 4 中,当使用氢时,氢/二烯烃摩尔比通常为 1 至 10 摩尔/摩尔。但是其优选在相对于二烯烃略微过量的氢的存在下运行,优选采用 1 至 3 摩尔/摩尔的氢/二烯烃摩尔比,以防止烯烃的氢化太过显著并确保良好的辛烷值。

[0053] 参照图 1,在蒸馏塔顶部经由管道 5 回收脱硫的轻质汽油。以一种优选的方式,从该催化蒸馏塔 3 顶部下方的几块塔板处取出该轻质汽油馏分以便在将其冷却之前使其稳定化。

[0054] 该脱硫轻质汽油馏分通常具有由 C2 化合物至 C5 或 C6 化合物范围内的沸点,并具有按重量计小于 50 ppm 或 30 ppm,且甚至 10 ppm 的硫含量。

[0055] 例如,构造该蒸馏塔以便作为脱戊烷塔运行,即使得能够在该塔顶部回收包含具有 2 至 5 个碳原子的化合物的轻质汽油。

[0056] 或者,该蒸馏塔以脱己烷塔形式运行,即使得能够在该塔顶部回收包含具有 2 至 6 个碳原子的化合物的轻质汽油。

[0057] 根据图 1,该轻质汽油随后通过热交换器 6 冷凝并送入分离罐 7。未消耗的氢在所述分离罐顶部经由管道 8 回收,任选在该塔和/或在该脱硫醇反应器中再循环,液体脱硫轻质汽油在该罐底部经由管道 9 排出。脱硫的液体汽油随后分为第一和第二部分,第一部分经由管道 10 送至例如汽油池或作为另一装置的原料,而第二部分经由管道 11 在该蒸馏塔 3 中再循环以确保在后者中回流。

[0058] 根据本发明,以还能够在位于反应区 4 与轻质汽油馏分排放点之间的水平处排放中间汽油馏分的方式构造该蒸馏塔。

[0059] 根据第一实施方案,在位于该塔的催化床上方的板上以使得回收液相汽油的方式进行该排放。例如,在位于该催化床上方的第一或第二板,或甚至第三板上发生该排放。根据这一实施方案,该中间汽油因此是含有还未在反应区 4 中在二烯烃上反应的溶解残余硫醇和任选的噻吩类型化合物的液相汽油。如图 1 中所示,该中间汽油随后送入任选具有经由管道 14 提供的氢的脱硫醇反应器 13 中。

[0060] 根据另一实施方案,以使得回收中间气相汽油的方式进行该排放。在一种优选方式中,在催化床与位于后者上方的第一板之间,或随后在位于该催化床上方的第一和第二板之间或是在位于该催化床上方的第二和第三板之间进行该排放。根据这种其它实施方案,该中间汽油因此是含有还未在反应区中反应的在蒸气相中的残余轻质硫醇的汽油。

[0061] 如图 2 中所示,气相下的中间汽油优选首先通过冷凝器 17 冷凝,并随后在分离罐 18 底部回收以便通过再循环泵(未显示)经由管道 20 送到含有经由管道 14 提供的氢的脱硫醇反应器 13 中。位于该分离罐 18 顶部的蒸汽管道 19 主要包含氢和获自来自该塔的蒸气排放的几种其它不冷凝产物。氢优选在接近排放点的位置处重新注入该塔,以便不会干

扰流体力学或任选与来自管道 8 的该塔的塔顶气体合并。或者,获自分离罐 18 的氢在该脱硫醇反应器 13 中再循环。在这两种情况下,还未在本发明的方法中反应的氢在一个优选方式中送至负载的再循环压缩机以便将氢再循环至该塔 3 和 / 或该脱硫醇反应器 13。

[0062] 用于在反应器 13 中进行残余硫醇加成到烯烃上的反应的催化剂是硫化物形式的催化剂,其包含载体、至少一种选自第 VIII 族(新周期分类的第 8、9 和 10 族, Handbook of Chemistry and Physics, 第 76 版, 1995-1996)的元素和至少一种选自周期表第 VIB 族(新周期分类的第 6 族, Handbook of Chemistry and Physics, 第 76 版, 1995-1996)的元素。根据本发明,第 VIII 族元素含量相对于催化剂总重量按氧化物重量计为 1 至 30 重量%,第 VIB 族元素含量相对于催化剂总重量按氧化物重量计为 1 至 30 重量%。第 VIII 族的元素优选选自镍和钴,特别是镍。第 VIB 族的元素优选选自钼和钨,在一个非常优选的方式中为钼。

[0063] 为了具有活性,将构成该脱硫醇反应器的催化剂的金属元素硫化。在本发明的框架中,据认为,当存在于催化剂中的硫(S)与所述元素之间的摩尔比至少等于对应于所述元素完全硫化的理论摩尔比的 60% 时,该元素被硫化:

$$(S/\text{元素})_{\text{催化剂}} \geq 0.6 \times (S/\text{元素})_{\text{理论}}$$

其中:

$(S/\text{元素})_{\text{催化剂}}$  = 该催化剂中存在的硫(S)与该元素之间的摩尔比,

$(S/\text{元素})_{\text{理论}}$  = 符合该硫化物元素完全硫化的硫与该元素之间的摩尔比。

[0064] 该理论摩尔比随所述元素而不同:

$$-(S/\text{Fe})_{\text{理论}} = 1$$

$$-(S/\text{Co})_{\text{理论}} = 8/9$$

$$-(S/\text{Ni})_{\text{理论}} = 2/3$$

$$-(S/\text{Mo})_{\text{理论}} = 2/1$$

$$-(S/\text{W})_{\text{理论}} = 2/1。$$

[0065] 该催化剂的载体优选选自氧化铝、铝酸镍、二氧化硅、碳化硅或这些氧化物的混合物。在一种优选方式中,使用氧化铝,在甚至更优选的方式中,使用纯氧化铝。在一个优选方式中,使用具有 0.4 至 1.4 立方厘米 / 克、优选 0.5 至 1.3 立方厘米 / 克的通过压汞法测得的总孔隙体积的载体。该载体的比表面积优选为 70 平方米 / 克至 350 平方米 / 克。根据一个优选变体,该载体是立方  $\gamma$ -氧化铝或  $\delta$ -氧化铝。

[0066] 阶段 a) 中使用的催化剂通常包含:

- 相对于该催化剂总重量的 1 至 30% 的第 VIB 族元素的按氧化物重量计的含量,
- 相对于该催化剂总重量的 1 至 30% 的第 VIII 族元素的按氧化物重量计的含量,
- 至少等于 60% 的构成所述催化剂的金属的硫化率,
- 0.6 至 3 摩尔 / 摩尔的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属之间的摩尔比,
- 由具有 70 平方米 / 克至 350 平方米 / 克的比表面积的  $\gamma$ -氧化铝或  $\delta$ -氧化铝组成的载体。

[0067] 特别地,发现当该催化剂具有以下特征时可以改善性能水平:

- 相对于该催化剂总重量,第 VIB 族元素的按氧化物重量计的含量为 4 至 20 重量%,优选 6 至 18 重量%;

- 以氧化物形式表示的第 VIII 族的金属含量相对于该催化剂的总重量为 3 重量 % 至 15 重量 % 并优选为 4 重量 % 至 12 重量 % ;

- 第 VIII 族的非贵金属与第 VIB 族的金属之间的摩尔比为 0.6 至 3 摩尔 / 摩尔, 在一种优选方式中为 1 至 2.5 摩尔 / 摩尔,

- 由具有 180 平方米 / 克至 270 平方米 / 克的比表面积的  $\gamma$ -氧化铝组成的载体。

[0068] 本发明的一个优选实施方案对应于使用脱硫醇催化剂, 该催化剂含有 4 至 12% 的重量含量的氧化镍(以 NiO 形式), 6% 至 18% 的重量含量的氧化钼(以 MoO<sub>3</sub>形式), 并具有 1 至 2.5 的镍 / 钼摩尔比, 金属沉积在仅由氧化铝组成的载体上, 该氧化铝具有 180 平方米 / 克至 270 平方米 / 克的比表面积, 并且构成该催化剂的金属的硫化率大于 80%。

[0069] 在该脱硫醇反应器 13 中的将残留硫醇加成到烯烃上的反应通常在 50°C 至 150°C、优选 80°C 至 130°C 的温度下, 在 0.4 MPa 至 5 MPa、优选 0.6 MPa 至 2 MPa 并在一个优选方式中在 0.6 MPa 至 1 MPa 的压力下以 0.5 至 10 h<sup>-1</sup> 的液体时空速(LHSV) 进行。

[0070] 该阶段可以在未在该反应器中加入氢的情况下进行, 但是在一个优选方式中, 将后者以使得保持适于高的脱硫醇转化率水平的催化剂的氢化表面状态的方式与原料一起注入。通常, 该脱硫醇反应器以每立方米原料 0 至 10 Nm<sup>3</sup> 的氢的 H<sub>2</sub>/HC 比运行, 在更优选的方式中为每立方米原料 0.5 至 5 Nm<sup>3</sup> 的氢。

[0071] 可以设想加热在脱硫醇反应器中处理的原料。但是, 该脱硫醇反应器 13 中的反应温度和压力条件通常由中间汽油(其在该塔板上或在两块塔板之间排出)的那些来支配。不同的循环泵仅用于进行该排放和再循环, 不具有设置反应器压力的目的。

[0072] 获自该脱硫醇反应器 13 的汽油的全部或一部分经由管道 15 排出以便在蒸馏塔 4 中再循环。该再循环的目的在于回收经由管道 16 在该蒸馏塔底部排出的“重质”汽油中的在该脱硫醇反应器 13 中形成的硫化物与重质硫醇。反应器流出物的再循环以使得尽量减少其对该塔的流体力学与热平衡的影响的方式进行。在一个优选方式中, 在恰好位于中间汽油的排放塔板的下方或上方的蒸馏塔板上, 或在与排放塔板相同的塔板上进行该再循环。

## 实施例

### [0073] 实施例 1

将 FCC 汽油原料送入具有 5 厘米的直径和 12 米的高度的催化塔中。该塔在上部装有 3 米的催化剂的催化床, 该催化剂含有基于氧化铝的载体上的大约 0.3 重量 % 的 Pd。

[0074] 原料的特征如下:

起点 (°C)	0
终点 (°C)	203
密度	0.755
链烷烃 (重量 %)	29.0
烯烃 (重量 %)	50.0
环烷烃 (重量 %)	8.8
芳族化合物 (重量 %)	12.2
硫含量 (ppm)	943
硫醇含量 (ppm)	198

[0075] 催化塔的运行条件如下:

- 塔顶压力 :0.9 MPa
- 催化床的平均温度 :130°C
- 原料流速 :39 千克 / 小时
- H<sub>2</sub>/HC :2N 升 / 升。

[0076] 液体中间馏分在位于催化床上方的塔板上排出,并随后进行分析。在下表中提供了产物的分析结果:

起点 (°C)	55
终点 (°C)	103
密度	0.704
相对于原料的质量流速的产率 (%)	29.0
烯烃 (重量 %)	35.4
硫含量 (ppm)	241
硫醇含量 (ppm)	17

[0077] 要注意的是,相对于起始原料,收集的产品中烯烃 / 硫醇比提高。

#### [0078] 实施例 2

将 1,000 立方厘米的球形催化剂装载到具有下行流的固定床反应器中,该催化剂的直径为 2-4 毫米,具有在氧化铝载体上的相对于催化剂总重量的含量为 8 重量 % 的 NiO 和 8 重量 % 的 MoO<sub>3</sub>。在实施前,通过在 500 N 升 / 升的氢流速下以 VVH = 2 h<sup>-1</sup>、在 350°C 下和 2.5 MPa 的压力下经 4 小时注入含有 4% 的 DMDS 的庚烷原料,由此预先将该催化剂硫化。在这些条件下,DMDS 分解为 H<sub>2</sub>S 并能够硫化该催化剂。

[0079] 如实施例 1 中所述回收的中间汽油馏分随后在该反应器中在下列运行条件下处理:

- P = 1.1 MPa
- T = 119°C
- VVH = 3 h<sup>-1</sup>
- H<sub>2</sub>/HC = 2 N 升 / 升。

[0080] 分析获自该反应器的流出物,在下表中提供了结果:

烯烃 (摩尔 %)	35.2
硫含量 (ppm)	241
硫醇含量 (ppm)	< 0.1

[0081] 在通过该脱硫醇反应器后,要注意到,中间馏分的硫醇已经转化为硫化物,而极少有烯烃被氢化。

#### [0082] 实施例 3

重复图 1 中描述的一系列阶段。由此,实施例 1 的原料在与实施例 1 的那些相同的条件下处理。从该塔中排放的液体中间汽油按照实施例 2 在该脱硫醇反应器中处理。获自该脱硫醇反应器的整个流出物在中间汽油的排放点处在该塔中再循环。

[0083] 分析塔顶汽油馏分,在下表中提供了结果:

产率 (相对于处理的汽油的总重量的重量 %)	26.2
起点 (°C)	-1.1
终点 (°C)	63.2
烯烃含量 (重量 %)	59.3
硫含量 (重量 ppm)	8
硫醇含量 (ppm)	1

[0084] 在该塔顶部回收的汽油馏分具有小于 10 ppm 的总硫含量,并具有小比例的硫醇。此外,要注意的是,在该塔中使用的催化剂并未影响该轻质汽油馏分的烯烃含量。

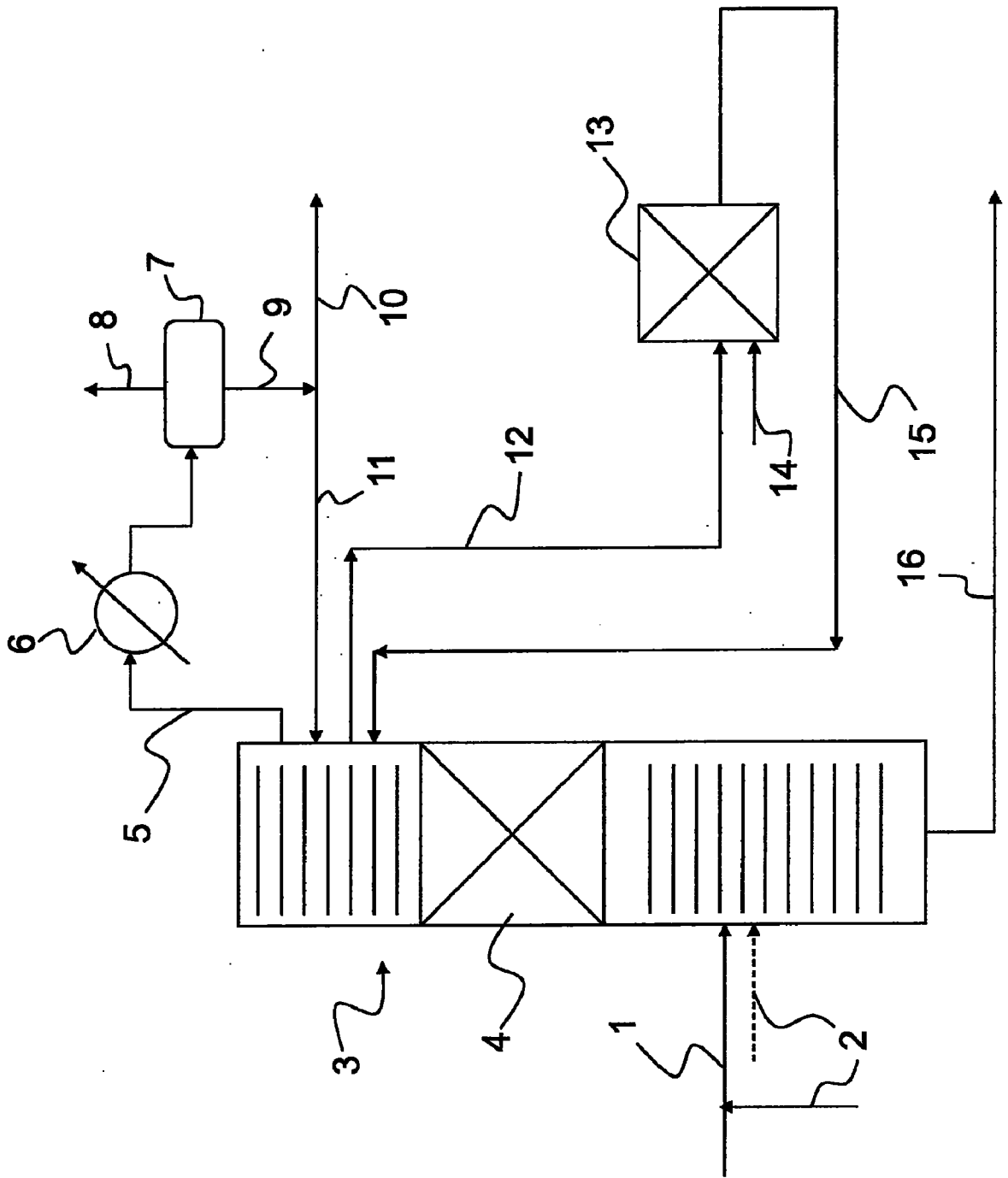


图 1

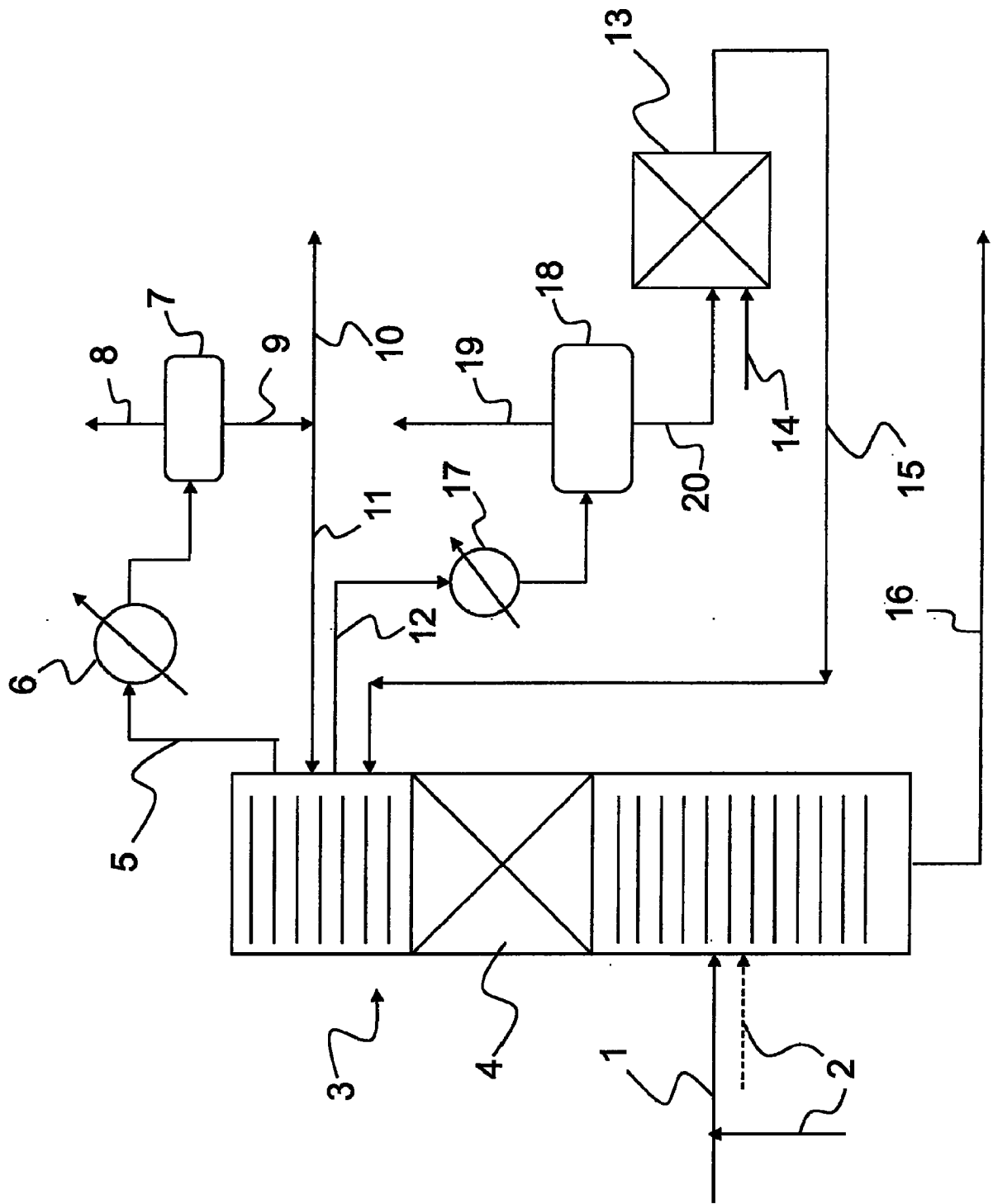


图 2