



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108003934 B

(45)授权公告日 2020.08.18

(21)申请号 201610964520.3

(22)申请日 2016.10.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108003934 A

(43)申请公布日 2018.05.08

(73)专利权人 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
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

(72)发明人 潘光成 赵杰 习远兵 唐文成
李涛 常春艳 赵丽萍 吴明清
陶志平 田龙胜 褚阳 李明丰
胡志海

(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 刘国平 顾映芬

(51)Int.Cl.
C10G 67/14(2006.01)

(56)对比文件
CN 105296000 A,2016.02.03
CN 105296000 A,2016.02.03
CN 102851068 A,2013.01.02
CN 103509591 A,2014.01.15
CN 101787307 A,2010.07.28
CN 101270301 A,2008.09.24

审查员 卢嫦凤

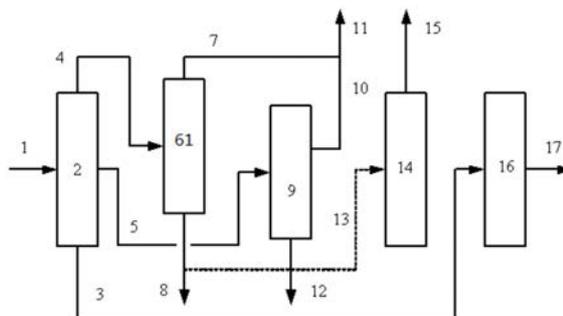
权利要求书4页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

汽油深度脱硫的方法和用于汽油深度脱硫的设备

(57)摘要

本发明涉及烃类物料的精制领域,公开了一种汽油深度脱硫的方法和用于汽油深度脱硫的设备,该方法包括:将汽油原料分馏以得到轻馏分、中馏分和重馏分;将轻馏分与碱液接触以进行碱液抽提,然后将含硫碱液进行氧化处理,并将氧化后的含硫碱液与烃类溶剂接触以进行反抽提处理;或将所述轻馏分与吸附剂接触;将中馏分与抽提溶剂接触进行溶剂抽提,然后通过蒸馏将含硫溶剂与其中含有的硫化物分离;将重馏分与加氢脱硫催化剂接触以进行选择性加氢脱硫反应;将碱液抽提后轻馏分或吸附后轻馏分与加氢后重馏分和溶剂抽提后中馏分混合以得到汽油产品。由本发明前述提供的方法能够在避免辛烷值的较大损失的前提下,获得更低硫的汽油产品。



CN 108003934 B

1. 一种汽油深度脱硫的方法,包括:

(1) 将汽油原料分馏以得到轻馏分、中馏分和重馏分,其中,轻馏分和中馏分的切割点温度为40~65℃,中馏分和重馏分的切割点温度为80~150℃;

(2) 脱硫醇处理,该脱硫醇处理采用以下方式1或方式2进行,

方式1包括:将所述轻馏分与碱液接触以进行碱液抽提,得到含硫碱液和碱液抽提后轻馏分,然后将所述含硫碱液进行氧化处理以得到氧化后的含硫碱液,并将该氧化后的含硫碱液与烃类溶剂接触以进行反抽提处理,得到碱液抽提后含硫物料和能够循环使用的再生碱液;

方式2包括:将所述轻馏分与吸附剂接触,得到吸附后轻馏分;

(3) 将所述中馏分与抽提溶剂接触以通过蒸馏进行溶剂抽提,得到含硫溶剂和溶剂抽提后中馏分,然后通过减压蒸馏将所述含硫溶剂与其中含有的硫化物分离以得到溶剂抽提后含硫物料和脱除了硫化物的回收溶剂;在所述溶剂抽提过程中,所述抽提溶剂与所述中馏分的重量比为(0.5~20):1;所述溶剂抽提在抽提蒸馏塔中进行,所述抽提蒸馏塔中的条件包括:塔顶压力为100kPa~500kPa;塔顶温度为50~180℃;塔底温度为80~260℃;所述抽提溶剂中含有主抽提溶剂和0.1~20重量%的助剂,所述主抽提溶剂选自四甘醇、五甘醇、糠醛、糠醇、二甲基甲酰胺、三甘醇甲醚、乙腈和沸点为175~320℃的有机溶剂中的至少一种;所述助剂为能够与所述主抽提溶剂互溶且其沸点或干点不高于所述主抽提溶剂的沸点或干点的醇类、酮类、有机酸类和有机氮化物中的至少一种物质和/或水,所述有机氮化物为胺类、脲类和醇胺类中的至少一种;

通过减压蒸馏将所述含硫溶剂与其中含有的硫化物分离的条件包括:溶剂回收塔的塔顶压力为10kPa~100kPa,塔顶温度为50~100℃,塔底温度为100℃~250℃,汽提蒸汽与所述含硫溶剂的重量比为(0.01~5.0):1;

(4) 将所述重馏分与加氢脱硫催化剂接触以进行选择性加氢脱硫反应,得到加氢后重馏分;

(5) 将步骤(2)得到的脱硫醇轻馏分与步骤(4)的所述加氢后重馏分和步骤(3)的所述溶剂抽提后中馏分混合以得到汽油产品,所述脱硫醇轻馏分为所述方式1获得的所述碱液抽提后轻馏分或所述方式2获得的吸附后轻馏分;

该方法进一步包括:将至少部分所述回收溶剂在溶剂再生塔中进行注水提纯处理以再生;用于进行再生的回收溶剂占全部所述回收溶剂的1~10重量%;所述溶剂再生塔中的再生条件包括:塔顶压力为1kPa~10kPa,塔顶温度为90~110℃,塔底温度为120℃~200℃,注入的水与所述回收溶剂的重量比为(0.1~10):1。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,该方法进一步包括:在与步骤(4)的所述加氢后重馏分混合之前,先将所述脱硫醇轻馏分与步骤(3)得到的所述溶剂抽提后中馏分一起进行醚化反应,得到醚化后馏分;然后再将所述醚化后馏分与步骤(4)的所述加氢后重馏分混合以得到所述汽油产品。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,该方法进一步包括:所述醚化反应通过将由所述脱硫醇轻馏分与所述溶剂抽提后中馏分形成的混合馏分与碳原子数不大于6的低碳醇接触而进行。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述低碳醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁

醇、叔丁醇、正戊醇和环己醇中的至少一种。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述醚化反应的条件包括:所述低碳醇与由所述脱硫醇轻馏分与所述溶剂抽提后中馏分形成的混合馏分中的烯烃的摩尔比为(0.5~3):1,接触的温度为20~100℃,压力为0.3MPa~1.0MPa。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述醚化反应的条件包括:所述低碳醇与由所述脱硫醇轻馏分与所述溶剂抽提后中馏分形成的混合馏分中的烯烃的摩尔比为(1.0~1.05):1。

7. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述醚化反应在作为醚化催化剂的强酸性离子交换树脂存在下进行。

8. 根据权利要求2所述的方法,其中,该方法进一步包括:在进行所述醚化反应之前,先将由所述脱硫醇轻馏分与所述溶剂抽提后中馏分形成的混合馏分进行吸附预处理和/或进行选择性加氢预处理。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述选择性加氢预处理在过渡金属负载型催化剂存在下进行,所述过渡金属负载型催化剂包括载体和负载在所述载体上的金属活性组分,所述载体选自氧化铝、氧化硅、硅铝酸盐、氧化钛、沸石和活性炭中的至少一种,所述金属活性组分选自镍、钴、钼、铂和钯中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述过渡金属负载型催化剂中的载体为氧化铝,金属活性组分以氧化物计的负载量为0.05~15重量%。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述选择性加氢预处理的条件包括:氢分压为0.1MPa~2.0MPa,温度为室温~250℃,液时体积空速为 1.0h^{-1} ~ 10.0h^{-1} ,氢油体积比为1~100。

12. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,该方法进一步包括:将步骤(2)中的碱液抽提后含硫物料和/或步骤(3)中的溶剂抽提后含硫物料与所述重馏分一起进行选择性加氢脱硫反应;或者

将步骤(2)中的碱液抽提后含硫物料和/或步骤(3)中的溶剂抽提后含硫物料引入催化裂化装置中进行催化裂化反应以得到用于步骤(1)的至少部分汽油原料。

13. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,在所述溶剂抽提过程中,所述抽提溶剂与所述中馏分的重量比为(1~5):1。

14. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,所述抽提蒸馏塔中的条件包括:塔顶压力为110kPa~300kPa;塔顶温度为50~180℃;塔底温度为140~200℃。

15. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,所述主抽提溶剂中的有机溶剂的沸点为175~250℃。

16. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,所述主抽提溶剂选自环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜、3-乙基环丁砜、甲基乙基砜、二甲基砜、二乙基砜、二丙基砜、二丁基砜、二甲基亚砜、 α -吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丙基-2-吡咯烷酮、N-甲酰基吗啉、三甘醇、四甘醇、五甘醇、四甘醇甲醚、碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸异丙烯酯、硝基苯、相对分子质量在200~400之间的聚乙二醇和相对分子质量在200~400之间的聚乙二醇甲醚中的至少一种。

17. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,所述主抽提溶剂选自环丁砜、N-

甲酰基吗啉、N-甲基-2-吡咯烷酮、四甘醇和五甘醇中的至少一种。

18. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,在所述抽提溶剂中含有的助剂中,所述醇类、酮类、有机酸类和有机氮化物的碳原子数均不大于6。

19. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,在所述抽提溶剂中,所述助剂的含量为0.5~15重量%。

20. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,所述助剂选自水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丙酮、甲乙酮、异丁酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、尿素、乙二胺、一乙醇胺、N-甲基一乙醇胺、N-乙基一乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、正丙醇胺、异丙醇胺和二甘醇胺中的至少一种。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,所述助剂选自水、甲醇、丙酮、甲乙酮、异丁酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、乙二胺、一乙醇胺、N-甲基一乙醇胺、异丙醇胺和二甘醇胺中的至少一种。

22. 根据权利要求20所述的方法,其中,所述助剂为含有水的混合物,水在所述抽提溶剂中的含量为0.1~5重量%。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中,水在所述抽提溶剂中的含量为0.1~3重量%。

24. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,通过减压蒸馏将所述含硫溶剂与其中含有的硫化物分离的条件包括:塔底温度为120~200℃。

25. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,所述溶剂再生塔中的再生条件包括:塔顶温度为96~105℃,塔底温度为150℃~200℃,注入的水与所述回收溶剂的重量比为(0.5~5):1。

26. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,用于进行再生的回收溶剂占全部所述回收溶剂的1~5重量%。

27. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,所述选择性加氢脱硫反应在依次连接的第一反应区和第二反应区中进行,所述第一反应区和所述第二反应区中分别装填第一加氢脱硫催化剂和第二加氢脱硫催化剂,所述第一加氢脱硫催化剂和第二加氢脱硫催化剂各自独立地含有氧化铝载体和/或硅铝载体以及负载在所述载体上的加氢活性金属组分,所述加氢活性金属组分为选自钼和/或钨的VIB族非贵金属元素和/或选自镍和/或钴的VIII族非贵金属元素。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述第一加氢脱硫催化剂和第二加氢脱硫催化剂各自独立地含有钼和/或钨、镍和/或钴、氧化铝基质以及大孔沸石和/或中孔沸石。

29. 根据权利要求27所述的方法,其中,以所述加氢脱硫催化剂的总量为基准,所述VIB族非贵金属元素以氧化物计的含量为2~25重量%,所述VIII族非贵金属元素以氧化物计的含量为0.2~6重量%。

30. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述第一反应区和第二反应区的反应条件各自独立地包括:氢分压为0.1MPa~4.0MPa,反应温度为200℃~440℃,液时体积空速为1.0h⁻¹~10.0h⁻¹,氢油体积比为200~1000。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述第一反应区和第二反应区的反应条件各自独立地包括:氢分压为1.0MPa~3.2MPa,反应温度为200℃~300℃,液时体积空速为2.0h⁻¹~6.0h⁻¹,氢油体积比为200~600。

32. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述碱液抽提中的碱液为氨水和/或碱金属氢氧化物的水溶液,且所述碱液的浓度为1~50重量%。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中,所述碱液的浓度为5~25重量%。

34. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述吸附剂为物理性吸附剂和/或化学性吸附剂。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述物理性吸附剂为包括选自氧化硅、氧化铝、沸石、粘土和活性炭中的至少一种的多孔性材料;所述化学性吸附剂中包括吸附剂助剂和含有过渡金属元素的金属、金属氧化物或金属离子化合物,所述过渡金属元素选自铁元素、钴元素、镍元素、铜元素和锌元素中的至少一种,所述吸附剂助剂选自碱金属元素和碱土金属元素中的至少一种。

36. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述轻馏分与所述吸附剂接触的条件包括:温度为10~300℃;压力为0.1~2MPa,液时空速为0.1~1h⁻¹。

37. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述轻馏分和中馏分的切割点温度使得所述轻馏分中的非硫醇硫含量 $\geq 10\mu\text{g/g}$ 。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中,所述中馏分和重馏分的切割点为80~130℃。

39. 根据权利要求1所述的方法,其中,以所述汽油原料为基准,所述轻馏分的收率为10~30重量%,所述中馏分的收率为20~40重量%,所述重馏分的收率为30~70重量%。

40. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述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、裂解汽油和热裂化汽油中的至少一种。

41. 根据权利要求1-11中任意一项所述的方法,其中,在步骤(5)中,所得汽油产品的硫含量 $\geq 10\mu\text{g/g}$ 。

汽油深度脱硫的方法和用于汽油深度脱硫的设备

技术领域

[0001] 本发明涉及烃类物料的精制领域,具体地,涉及一种汽油深度脱硫的方法和一种用于汽油深度脱硫的设备,更具体地,涉及一种含硫汽油通过加氢方式与非加氢方式组合而成的深度脱硫工艺。

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。我国于2013年1月1日起在全国范围内实行IV号排放标准,并已在北京、上海等大城市实行V号排放标准。IV号、V号排放标准分别规定车用汽油中硫含量不大于 $50\mu\text{g/g}$ 和 $10\mu\text{g/g}$ 。

[0003] 汽油中的硫主要来自于催化裂化汽油,随着油品加工原料向重质化方向发展,将导致催化裂化汽油的硫含量进一步增高。因此,降低催化裂化汽油的硫含量是降低成品汽油硫含量的关键所在。

[0004] 汽油中的硫主要包括硫醇类、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。

[0005] 由于作为车用汽油池调和组分的催化裂化汽油富含烯烃,采用常规加氢方式易因为烯烃的饱和而导致辛烷值损失较大。为了避免加工过程中辛烷值的较大损失,人们通常采用分段处理的方式对催化裂化汽油进行脱硫精制。

[0006] US3957625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的加氢处理的方式而降低汽油中的硫含量。以及US6610197报道了一种汽油脱硫的方法,该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。

[0007] US6623627报道了一种低硫汽油的生产方法,该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,然后将分别处理后的轻、中、重馏分混合得到硫含量降低的汽油产品。所述低沸点馏分与碱液接触是采取碱液抽提的方式进行,所述碱液在抽提硫醇后进行氧化再生,并通过沉降的方式分离出氧化过程所产生的二硫化物后循环使用。然而该现有技术并没有公开含噻吩的中沸点馏分的溶剂抽提方法。

[0008] CN102851069A报道了一种汽油脱硫的方法,该方法包括将汽油切割分馏沸程相对高的重馏分和沸程相对低的轻馏分;在选择性的加氢脱硫条件下,将重馏分和氢气与加氢脱硫催化剂接触进行选择性加氢脱硫,得到脱硫后的重馏分;将轻馏分与碱液接触进行轻馏分脱硫,将得到的吸收了硫化物的碱液和氧化剂与氧化催化剂以及一部分所述脱硫后的重馏分接触同时进行碱液再生和碱液脱硫,使得碱液中的硫化物的盐氧化成二硫化物,同时使碱液中的二硫化物抽提入所述脱硫后的重馏分中,然后进行相分离,并将尾气排出;将得

到的至少一部分所述吸收了二硫化物的重馏分返回进行所述选择性加氢脱硫;将所述脱硫后的重馏分与脱硫后的轻馏分混合得到产品。

[0009] CN103555359A公开了一种催化裂化汽油的深度脱硫方法,该方法也是通过溶剂抽提的方式脱除汽油馏分中的硫化物。其溶剂抽提部分采用的是液-液抽提脱硫方式。

[0010] CN103740405A公开了一种生产低硫汽油的碱洗-萃取-加氢组合工艺,该工艺是将汽油切割为轻、重馏分,轻馏分经碱精制后再进行萃取脱硫,并将萃取出来的含硫组分与重馏分混合进行选择加氢,萃取脱硫后的轻馏分与选择性加氢后的重馏分混合成为低硫汽油产品。所述碱精制是采取简单碱洗的方式进行,必然耗碱严重。其萃取脱硫方式采用的也是液-液抽提方式。

[0011] 在上述所公开的脱硫方法或工艺中,碱处理的目的在于脱除汽油馏分中相对分子质量较小的硫醇,例如碳数不大于4的硫醇,而溶剂抽提的目的在于脱除汽油馏分中非硫醇类的硫化物,主要是噻吩化合物。当通过碱处理与溶剂处理的汽油馏分质量分数增大,相应地通过加氢处理的汽油馏分的质量分数就会降低,则由加氢处理所带来的辛烷值损失无疑就会相对减少。然而,常规的液-液溶剂抽提通常脱硫效率较低,而且吸收的非硫化物的烃类较多,后续需要水洗分离,而分离出来的含硫物料携带的杂质也较多,不利于送入加氢装置进行处理,尤其回收后的溶剂往往因为再生不彻底,导致溶剂循环使用时抽提硫化物的能力下降。

[0012] 为了获得更低硫的汽油产品,并避免辛烷值的较大损失,有必要提供一种新的工艺方法以克服前述现有技术的缺点。

发明内容

[0013] 本发明的目的是克服现有技术的前述缺陷,在避免辛烷值的较大损失的前提下,提供一种能够获得更低硫的汽油产品的新的汽油深度脱硫的方法以及用于该方法的设备。

[0014] 本发明的发明人发现,小分子的硫醇难以被抽提溶剂完全抽提,并且发现抽提蒸馏相比于常规的液-液抽提对硫化物的脱除效率要更高一些,抽提蒸馏过程中抽提溶剂对烯烃的吸收也要比常规的液-液抽提更少一些,如此一方面有利于更多地保留烯烃,减少烯烃随硫化物抽提后在后续的(并入重馏分中)加氢处理时而导致的辛烷值损失,另一方面抽提溶剂中溶解更少的烯烃,可以减少烯烃因发生氧化聚合等对溶剂循环利用的有害影响,避免抽提溶剂因有害杂质的累积而频繁再生。本发明的发明人基于前述研究提供了本发明如下的汽油深度脱硫的方法。

[0015] 为了实现上述目的,第一方面,本发明提供一种汽油深度脱硫的方法,包括:

[0016] (1) 将汽油原料分馏以得到轻馏分、中馏分和重馏分,其中,轻馏分和中馏分的切割点温度为40~65℃,中馏分和重馏分的切割点温度为80~150℃;

[0017] (2) 脱硫醇处理,该脱硫醇处理采用以下方式1或方式2进行,

[0018] 方式1包括:将所述轻馏分与碱液接触以进行碱液抽提,得到含硫碱液和碱液抽提后轻馏分,然后将所述含硫碱液进行氧化处理以得到氧化后的含硫碱液,并将该氧化后的含硫碱液与烃类溶剂接触以进行反抽提处理,得到碱液抽提后含硫物料和能够循环使用的再生碱液;

[0019] 方式2包括:将所述轻馏分与吸附剂接触,得到吸附后轻馏分;

[0036]	3、重馏分	4、轻馏分
[0037]	5、中馏分	61、碱液抽提系统
[0038]	62、吸附系统	7、碱液抽提后含硫物料
[0039]	8、碱液抽提后轻馏分	81、吸附后轻馏分
[0040]	9、溶剂抽提系统	10、溶剂抽提后含硫物料
[0041]	11、混合含硫物料	12、溶剂抽提后中馏分
[0042]	13、混合馏分	14、醚化系统
[0043]	15、醚化后馏分	16、选择性加氢系统
[0044]	17、加氢后重馏分	

具体实施方式

[0045] 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。

[0046] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0047] 第一方面，本发明提供了一种汽油深度脱硫的方法，包括：

[0048] (1) 将汽油原料分馏以得到轻馏分、中馏分和重馏分，其中，轻馏分和中馏分的切割点温度为40~65℃，中馏分和重馏分的切割点温度为80~150℃；

[0049] (2) 脱硫醇处理，该脱硫醇处理采用以下方式1或方式2进行，

[0050] 方式1包括：将所述轻馏分与碱液接触以进行碱液抽提，得到含硫碱液和碱液抽提后轻馏分，然后将所述含硫碱液进行氧化处理以得到氧化后的含硫碱液，并将该氧化后的含硫碱液与烃类溶剂接触以进行反抽提处理，得到碱液抽提后含硫物料和能够循环使用的再生碱液；

[0051] 方式2包括：将所述轻馏分与吸附剂接触，得到吸附后轻馏分；

[0052] (3) 将所述中馏分与抽提溶剂接触以通过蒸馏进行溶剂抽提，得到含硫溶剂和溶剂抽提后中馏分，然后通过减压蒸馏将所述含硫溶剂与其中含有的硫化物分离以得到溶剂抽提后含硫物料和脱除了硫化物的回收溶剂；

[0053] (4) 将所述重馏分与加氢脱硫催化剂接触以进行选择性加氢脱硫反应，得到加氢后重馏分；

[0054] (5) 将步骤(2)得到的脱硫醇轻馏分与步骤(4)的所述加氢后重馏分和步骤(3)的所述溶剂抽提后中馏分混合以得到汽油产品，所述脱硫醇轻馏分为所述方式1获得的所述碱液抽提后轻馏分或所述方式2获得的吸附后轻馏分。

[0055] 所述轻馏分为馏程相对轻的馏分，所述重馏分为馏程相对重的馏分，所述中馏分为馏程介于轻馏分和重馏分之间的馏分。本发明的所述轻馏分中集中了汽油原料中的大部分硫醇与烯烃，中馏分中也含有一定量的烯烃以及一定量的中间沸程的噻吩类硫化物，重馏分中则集中了汽油原料中的大部分其它相对高沸点的主要为噻吩类的硫化物。

[0056] 在本发明的步骤(2)中，可以采用碱液抽提或者吸附剂吸附的方式对所述轻馏分

进行脱硫。

[0057] 所述碱液抽提包括三个相连续的基本过程,即:硫醇抽提、含硫碱液氧化与碱液反抽提。

[0058] 以下提供有关本发明的优选情况下的硫醇抽提步骤:

[0059] 含硫醇与烯烃的轻馏分与基本上不含二硫化物和氧气的碱液接触,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,成为所述碱液抽提后轻馏分。所述碱液抽提后轻馏分基本上不再含有硫醇,且硫含量相应降低。

[0060] 优选地,在所述硫醇抽提过程中,所述轻馏分与碱液的接触优选以逆流方式进行,也可以采用公知的有利于互不相溶的两种流体接触的各种方式、设备或容器进行,例如以并流的方式进行接触,所述接触的设备或容器可以是静态混合器,或者是装有接触装置的立式塔,例如板式塔、填料塔、装有不锈钢丝纤维束的纤维膜接触器等接触装置用来使注入的两种流体间产生紧密的接触。

[0061] 所述硫醇抽提中的碱液包括任何已知的具有从汽油原料中抽提硫醇能力的碱性试剂。优选地,所述碱液抽提中的碱液为氨水和/或碱金属氢氧化物的水溶液,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂的水溶液。且所述碱液的浓度为1~50重量%,更优选为5~25重量%。如果需要的话,也可以使用氢氧化钙、氢氧化钡等碱土金属氢氧化物的水溶液以及有机季铵碱的水溶液。

[0062] 优选地,所述硫醇抽提条件包括:温度为5~100℃,优选为15~65℃;压力为0.1MPa~2.0MPa,所述碱液与跟其接触的所述轻馏分的用量体积比为(1~50):100,优选为(5~40):100。

[0063] 以下提供有关本发明的优选情况下的氧化处理步骤:

[0064] 所述含硫碱液进行氧化处理,经过氧化后使得含硫碱液中的硫醇盐被氧化成二硫化物。氧化过程中使用的氧化剂优选为来自空气中的氧。含硫碱液氧化过程所注入的空气优选为净化空气,空气量大于等于使含硫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。

[0065] 优选地,所述氧化处理的条件包括:温度为5~100℃,优选为15~65℃,压力为0.1MPa~2.0MPa,优选为0.1MPa~0.8MPa,含硫碱液氧化过程中的压力一般低于所述碱液抽提过程的压力。

[0066] 优选地,所述氧化处理在金属酞菁固定床氧化催化剂存在下进行。优选地,在金属酞菁固定床氧化催化剂中,以所述金属酞菁固定床氧化催化剂为基准,金属酞菁化合物的负载量为0.01~10重量%,优选为0.05~3重量%。

[0067] 优选地,所述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、钡酞菁、铜酞菁、银酞菁、锌酞菁和锡酞菁中的至少一种;更优选所述金属酞菁为钴酞菁和/或钒酞菁。

[0068] 优选地,所述金属酞菁选自金属酞菁的磺化物、羧化物及季铵化物、鎓类化合物等,优选为钴酞菁的磺化物,包括钴酞菁的单磺化物(单磺化酞菁钴)、钴酞菁的双磺化物(双磺化酞菁钴)、钴酞菁的三磺化物(三磺化酞菁钴)、钴酞菁的四磺化物(四磺化酞菁钴)中的至少一种。

[0069] 以下提供有关本发明的优选情况下的反抽提处理：

[0070] 氧化后的碱液中含有二硫化物，必须将二硫化物脱除才能循环使用，脱除二硫化物的方式即为反抽提处理，即将含有二硫化物的氧化后的含硫碱液与烃类溶剂接触，二硫化物转移到烃类溶剂中并与碱液分离，反抽提后得到的再生碱液返回硫醇抽提过程中循环使用。在反抽提处理之前，可以通过沉降的方式使氧化后的碱液与多余的空气尾气分离，然后所述烃类溶剂接触，吸收了二硫化物的烃类溶剂可以继续与氧化后的含硫碱液循环使用，并间歇或连续外排成为碱液抽提后含硫物料。优选地，所述烃类溶剂与氧化后碱液的体积比为(1~10):1，可以间歇或连续外排吸收了硫化物的烃类溶剂。反抽提过程中的压力一般低于碱液氧化的压力。

[0071] 优选地，所述反抽提处理中的所述烃类溶剂选自所述加氢后重馏分、所述碱液抽提后轻馏分、所述吸附后轻馏分、所述溶剂抽提后中馏分、所述醚化后馏分和所述汽油产品中的至少一种。

[0072] 以下提供有关本发明的优选情况下的吸附剂吸附步骤：

[0073] 所述吸附剂吸附步骤通过将所述轻馏分与吸附剂接触而实现，从而得到吸附后轻馏分。通过吸附剂吸附步骤使得轻馏分中的硫化物被吸附剂吸附脱除。

[0074] 只要对硫化物具有吸附能力的各种物料都可以作为本发明中的吸附剂使用，优选对硫化物具有物理性吸附作用的多孔性材料以及对硫化物具有化学性吸附作用的过渡金属材料作为本发明的吸附剂使用，优选吸附剂以固体的形式使用。

[0075] 所使用的吸附剂可以为物理性吸附剂和/或化学性吸附剂。

[0076] 所述物理性吸附剂优选为包括选自氧化硅、氧化铝、沸石、粘土和活性炭中的至少一种的多孔性材料。

[0077] 所述化学性吸附剂优选为包括含有过渡金属元素的金属、金属氧化物或金属离子化合物，所述过渡金属元素选自铁元素、钴元素、镍元素、铜元素和锌元素中的至少一种。优选地，所述化学性吸附剂中还含有选自碱金属元素和碱土金属元素中的至少一种吸附剂助剂。

[0078] 优选地，所述轻馏分与所述吸附剂接触的条件包括：温度为10~300℃；压力为0.1~2MPa，液时空速为0.1~1h⁻¹。更优选地，所述接触的温度为15~200℃。

[0079] 本发明对所述吸附剂的制备方法没有特别的限制，对所述吸附剂的形状也没有特别的限制。

[0080] 优选地，经所述吸附剂吸附步骤后得到的所述吸附后轻馏分中的硫含量 $\leq 10\mu\text{g/g}$ 。

[0081] 以下提供有关本发明的优选情况下的溶剂抽提：

[0082] 所述溶剂抽提使得中馏分中的以噻吩为主的硫化物转移到抽提溶剂中形成含硫溶剂。

[0083] 优选地，所述溶剂抽提在抽提蒸馏塔内进行，分馏后得到的所述中馏分从抽提蒸馏塔的中间部位进入塔内，抽提溶剂从抽提蒸馏塔的上部进入塔内，在溶剂的选择性作用下，中馏分中的以噻吩为主的硫化物随抽提溶剂进入抽提蒸馏塔的塔底，并且中馏分中的芳烃也被富集到蒸馏塔塔底。抽提蒸馏塔塔顶蒸出的低硫中馏分一部分在塔顶回流循环，一部分外排成为溶剂抽提后中馏分。抽提蒸馏塔塔底的富硫溶剂一部分在塔底循环，一

部分外排至溶剂回收单元进行处理。

[0084] 所述抽提溶剂与所述中馏分的重量比为(0.5~20):1,更优选为(1~5):1。发明人发现,在液-液抽提方式中,含硫溶剂除吸收了中馏分中的硫化物外,往往还吸收了其中较硫化物多得多的其他组分,从而给蒸馏方式的溶剂回收系统带来诸多问题,如能耗增加、回收后的溶剂中残留组分较多,返回溶剂抽提系统容易导致溶剂抽提能力的快速下降。而本发明的溶剂抽提蒸馏脱硫方式中,抽提溶剂吸收的待处理物料组分较少,回收溶剂抽提能力能够有效恢复。

[0085] 优选地,所述溶剂抽提在抽提蒸馏塔中进行,所述抽提蒸馏塔中的条件包括:塔顶压力为100kPa~500kPa,优选为110kPa~300kPa;塔顶温度为50~180℃;塔底温度为80~260℃,优选为140~200℃。

[0086] 优选地,通过所述溶剂抽提后得到的溶剂抽提后中馏分中的硫含量 $\gt 10\mu\text{g/g}$ 。

[0087] 优选地,所述抽提溶剂中含有主抽提溶剂,所述主抽提溶剂的沸点为175~320℃,更优选沸点为175~250℃。

[0088] 优选地,所述主抽提溶剂选自环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜、3-乙基环丁砜、甲基乙基砜、二甲基砜、二乙基砜、二丙基砜、二丁基砜、二甲基亚砜、糠醛、糠醇、 α -吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丙基-2-吡咯烷酮、N-甲酰基吗啉、二甲基甲酰胺、三甘醇、四甘醇、五甘醇、三甘醇甲醚、四甘醇甲醚、碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸异丙烯酯、乙腈、硝基苯、相对分子质量在200~400之间的聚乙二醇和相对分子质量在200~400之间的聚乙二醇甲醚中的至少一种;更优选地,所述主抽提溶剂选自环丁砜、N-甲酰基吗啉、N-甲基-2-吡咯烷酮、四甘醇和五甘醇中的至少一种。

[0089] 在抽提蒸馏塔中,既有气相,又有液相,所述液相为单一液相,即在液相区间,液相的溶剂与液相的中馏分处于溶解状态,如此有利于中馏分中的硫化物转移入抽提溶剂中,一旦形成了多液相状态,就不利于硫化物的抽提。为了提高抽提溶剂对硫化物的吸收能力,以及有助于抽提蒸馏塔的液相区域保持单一的液相,优选地,所述抽提溶剂中进一步含有助剂,所述助剂为能够与所述主抽提溶剂互溶且其沸点或干点不高于所述主抽提溶剂的沸点或干点的醇类、酮类、有机酸类和有机氮化物中的至少一种物质和/或水,所述有机氮化物为胺类、脲类和醇胺类化合物中的至少一种。

[0090] 优选地,所述助剂为能够与所述主抽提溶剂互溶且其沸点或干点不高于所述主抽提溶剂的沸点或干点的碳原子数不大于6的醇类、碳原子数不大于6的酮类、碳原子数不大于6的有机酸类和碳原子数不大于6的有机氮化物中的至少一种物质和/或水,所述有机氮化物为胺类、脲类和醇胺类中的至少一种。

[0091] 优选地,所述碳原子数不大于6的醇类为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、正戊醇和环己醇中的至少一种。

[0092] 优选地,所述碳原子数不大于6的酮类为丙酮和/或甲乙酮。

[0093] 优选地,所述碳原子数不大于6的有机酸类为异丁酸、乙二酸、丙二酸和丁二酸中的至少一种。

[0094] 优选地,所述碳原子数不大于6的有机氮化物选自尿素、乙二胺、一乙醇胺、N-甲基一乙醇胺、N-乙基一乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、正丙醇胺、异丙醇胺和二甘醇胺中的至少一种。

[0095] 更优选地,所述助剂选自水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丙酮、甲乙酮、异丁酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、尿素、乙二胺、一乙醇胺、N-甲基一乙醇胺、N-乙基一乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、正丙醇胺、异丙醇胺和二甘醇胺中的至少一种。特别优选地,所述助剂选自水、甲醇、丙酮、甲乙酮、异丁酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、乙二胺、一乙醇胺、N-甲基一乙醇胺、异丙醇胺和二甘醇胺中的至少一种。

[0096] 优选地,在所述抽提溶剂中,所述助剂的含量为0.1~20重量%,更优选为0.5~15重量%;特别优选地,所述助剂的含量为1~10重量%。

[0097] 优选地,所述助剂为含有水的混合物。然而,水对多相的形成影响甚大,一旦溶剂中水含量较大时,往往容易在抽提蒸馏塔内形成多相状态。因此,当所述助剂为含有水的混合物时,优选水在所述抽提溶剂中的含量为0.1~5重量%,更优选为0.1~3重量%。

[0098] 优选地,所述抽提溶剂中含有消泡剂,所述消泡剂选自硅氧烷化合物、烷基磺酸盐化合物、聚醚类化合物、聚乙二醇类化合物、聚酯类化合物、酰胺类化合物和脂肪醇类化合物中的至少一种。

[0099] 本发明的发明人发现,在溶剂抽提蒸馏过程中使用含有助剂的抽提溶剂时,能够提高抽提溶剂的有效利用率,减少溶剂再生频次,从而引起能耗的相对降低与操作成本的相对减少。

[0100] 以下提供有关本发明的优选情况下的溶剂回收:

[0101] 富含硫化物的含硫溶剂需要脱除所吸收的硫化物后才能循环使用,脱除硫化物的方式称为溶剂回收。所述溶剂回收采用蒸馏的方式进行,即将来自溶剂抽提过程中的含硫溶剂在加热的条件下蒸出含硫物料,该含硫物料包括来自中馏分中的芳烃、噻吩、硫醚类化合物,所述含硫物料外排成为溶剂抽提后含硫物料。脱除了硫化物后的溶剂成为回收溶剂,并返回溶剂抽提蒸馏过程循环使用。

[0102] 优选地,所述溶剂回收采用减压蒸馏的方式进行,通过减压蒸馏将所述含硫溶剂与其中含有的硫化物分离的条件包括:溶剂回收塔的塔顶压力为10kPa~100kPa,塔顶温度为50~100℃,塔底温度为100℃~250℃,更优选塔底温度为120~200℃,汽提蒸汽与所述含硫溶剂的重量比为(0.01~5.0):1。

[0103] 回收溶剂中脱除了含硫烃料,但在运转过程中会发生如氧化、分解等副反应,从而形成一些可溶性的高沸点化合物如稳态盐、有机聚合物、沉积物等杂质,这些物质在溶剂中存在并累积,无疑会降低抽提溶剂的溶解能力,从而降低汽油抽提脱硫的效率,因此需要对溶剂进行再生处理,提高溶剂的纯度。

[0104] 优选地,该方法进一步包括:将至少部分所述回收溶剂在溶剂再生塔中进行注水提纯处理以再生。

[0105] 以下提供有关本发明的优选情况下的溶剂再生:

[0106] 所述注水提纯处理可以通过对溶剂进行注水减压蒸馏而实现,回收溶剂中相对轻质的残存烃料与水共沸而从塔顶排出,回收溶剂中相对重质的高沸点化合物杂质以残渣的形式从溶剂再生塔塔底排出,而经过提纯后的溶剂从溶剂再生塔下侧排出,成为再生溶剂。优选地,注水提纯处理中的水来自于溶剂抽提蒸馏过程与溶剂回收过程所收集的冷凝水。再生溶剂可以直接返回溶剂回收塔或者直接与溶剂回收塔流出的回收溶剂混合后循环使

用。

[0107] 优选地,所述溶剂再生塔中的再生条件包括:塔顶压力为1kPa~10kPa,塔顶温度为90~110℃,优选塔顶温度为96~105℃,塔底温度为120℃~200℃,优选塔底温度为150℃~200℃,注入的水与所述回收溶剂的重量比为(0.1~10):1,优选重量比为(0.5~5):1。

[0108] 优选地,用于进行再生的回收溶剂占全部所述回收溶剂的1~10重量%,更优选占全部所述回收溶剂的1~5重量%。

[0109] 优选地,本发明的方法进一步包括:在与步骤(4)的所述加氢后重馏分混合之前,先将步骤(2)得到的脱硫醇轻馏分与步骤(3)得到的所述溶剂抽提后中馏分一起进行醚化反应,得到醚化后馏分;然后再将所述醚化后馏分与步骤(4)的所述加氢后重馏分混合以得到所述汽油产品。

[0110] 本发明的醚化反应使得能够得到烯烃含量降低而辛烷值增加的醚化后馏分。

[0111] 以下提供有关本发明的优选情况下的醚化反应:

[0112] 优选地,所述醚化反应通过将由所述脱硫醇轻馏分与所述溶剂抽提后中馏分形成的混合馏分与碳原子数不大于6的低碳醇接触而进行。

[0113] 优选地,用于醚化反应的所述低碳醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、正戊醇和环己醇中的至少一种;特别优选为甲醇。

[0114] 优选地,所述醚化反应的条件包括:所述低碳醇与由所述脱硫醇轻馏分与所述溶剂抽提后中馏分形成的混合馏分中的烯烃的摩尔比为(0.5~3):1,优选为(1.0~1.05):1,接触的温度为20~100℃,压力为0.3MPa~1.0MPa。

[0115] 优选地,所述醚化反应在作为强酸性离子交换树脂的醚化催化剂存在下进行。所述强酸性离子交换树脂例如可以为磺酸型离子交换树脂。

[0116] 更加优选情况下,所述由所述脱硫醇轻馏分与所述溶剂抽提后中馏分形成的混合馏分与低碳醇接触的条件使得醚化后馏分中的烯烃脱除率<35%。

[0117] 优选地,本发明的方法进一步包括:在进行所述醚化反应之前,先将由所述脱硫醇轻馏分与所述溶剂抽提后中馏分形成的混合馏分进行吸附预处理和/或进行选择性加氢预处理。

[0118] 特别地,醚化反应之前进行的该吸附预处理和/或进行选择性加氢预处理是为了脱除馏分中可能存在的二烯烃以及碱性氮化物,以防止馏分中可能存在的二烯烃以及碱性氮化物引起醚化催化剂失活。该吸附预处理中使用的吸附剂并不必然与前述为了脱除轻馏分中的硫化物而使用的吸附剂相同。本领域技术人员能够根据本发明提供的脱硫目的以及脱除馏分中可能存在的二烯烃以及碱性氮化物的目的以及本发明提供的吸附剂而进行脱硫操作或醚化前的吸附预处理操作。优选情况下,所述吸附预处理中使用的吸附剂为酸性的多孔性分子筛材料,所述吸附预处理可以在常温常压下进行。并且,在没有特别说明的情况下,本文提及的吸附剂均为用于将轻馏分中的硫化物脱除以得到吸附后轻馏分时使用的吸附剂。

[0119] 在本发明中,轻馏分经碱液抽提或吸附剂吸附后,以及中馏分经溶剂抽提后,绝大部分硫化物被脱除,选择性加氢预处理可以在更为缓和的条件下进行,例如可以采用容易被硫中毒的高活性贵金属催化剂在较低的温度、较低的压力、较低的氢油体积比下进行以能够有效避免单烯烃的氢化所引起的辛烷值的损失。

[0120] 优选地,所述选择性加氢预处理在过渡金属负载型催化剂存在下进行。进行选择性加氢预处理所使用的选择性加氢预处理催化剂可以为在一定的反应条件下能够将二烯烃饱和而避免单烯烃饱和的加氢或临氢催化剂,所述选择性加氢预处理催化剂包括过渡金属负载型催化剂,可以为非贵金属负载型催化剂,也可以为贵金属负载型催化剂,或者是这两类催化剂的组合。所述过渡金属负载型催化剂包括载体和负载在所述载体上的金属活性组分,所述载体选自氧化铝、氧化硅、硅铝酸盐、氧化钛、沸石和活性炭中的至少一种,所述金属活性组分选自镍、钴、钼、铂和钯中的至少一种。

[0121] 根据一种优选的具体实施方式,所述过渡金属负载型催化剂中的载体为氧化铝,金属活性组分以氧化物计的负载量为0.05~15重量%。

[0122] 优选地,所述选择性加氢预处理的条件包括:氢分压为0.1MPa~2.0MPa,温度为室温~250℃,液时体积空速为 1.0h^{-1} ~ 10.0h^{-1} ,氢油体积比为1~100。

[0123] 根据本发明的一种优选的具体实施方式,本发明的方法进一步包括:将步骤(2)中的碱液抽提后含硫物料和/或步骤(3)中的溶剂抽提后含硫物料与所述重馏分一起进行选择性加氢脱硫反应。

[0124] 根据本发明的另一种优选的具体实施方式,本发明的方法进一步包括:将步骤(2)中的碱液抽提后含硫物料和/或步骤(3)中的溶剂抽提后含硫物料引入催化裂化装置中进行催化裂化反应以得到用于步骤(1)的至少部分汽油原料。

[0125] 以下提供有关本发明的优选情况下的选择性加氢脱硫反应:

[0126] 优选地,所述选择性加氢脱硫反应在依次连接的第一反应区和第二反应区中进行,所述第一反应区和所述第二反应区中分别装填第一加氢脱硫催化剂和第二加氢脱硫催化剂,所述第一加氢脱硫催化剂和第二加氢脱硫催化剂各自独立地含有氧化铝载体和/或硅铝载体以及负载在所述载体上的加氢活性金属组分,所述加氢活性金属组分为选自钼和/或钨的VIB族非贵金属元素和/或选自镍和/或钴的VIII族非贵金属元素。

[0127] 优选地,所述第一加氢脱硫催化剂和第二加氢脱硫催化剂各自独立地含有钼和/或钨、镍和/或钴、氧化铝基质以及大孔沸石和/或中孔沸石。

[0128] 优选地,以所述加氢脱硫催化剂的总量为基准,所述VIB族非贵金属元素以氧化物计的含量为2~25重量%,所述VIII族非贵金属元素以氧化物计的含量为0.2~6重量%。该处的“加氢脱硫催化剂”为第一加氢脱硫催化剂或第二加氢脱硫催化剂。

[0129] 优选地,所述第一加氢脱硫催化剂的脱硫活性低于所述第二加氢脱硫催化剂的脱硫活性。本发明的脱硫活性用“处理相同的原料时,单位体积的加氢脱硫催化剂在达到相同的脱硫效果下的反应温度(T)”来表示,T越大表示活性越低。

[0130] 优选地,所述第一反应区和第二反应区的反应条件各自独立地包括:氢分压为0.1MPa~4.0MPa,反应温度为200℃~440℃,液时体积空速为 1.0h^{-1} ~ 10.0h^{-1} ,氢油体积比为200~1000。更优选地,所述第一反应区和第二反应区的反应条件各自独立地包括:氢分压为1.0MPa~3.2MPa,反应温度为200℃~300℃,液时体积空速为 2.0h^{-1} ~ 6.0h^{-1} ,氢油体积比为200~600。

[0131] 优选地,所述选择性加氢脱硫反应的条件使得得到的加氢后重馏分中硫含量 $>10\mu\text{g/g}$ 。

[0132] 优选地,所述轻馏分和中馏分的切割点温度使得所述轻馏分中的非硫醇硫含量 $>$

10 μ g/g。

[0133] 优选地,所述中馏分和重馏分的切割点为80~130 $^{\circ}$ C。

[0134] 优选地,中馏分的干点不高于抽提溶剂沸程温度范围的下限。

[0135] 优选地,以所述汽油原料为基准,所述轻馏分的收率为10~30重量%,所述中馏分的收率为20~40重量%,所述重馏分的收率为30~70重量%。

[0136] 优选地,所述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、裂解汽油和热裂化汽油中的至少一种。

[0137] 优选地,在步骤(5)中,所得汽油产品的硫含量 \geq 10 μ g/g。特别地,本发明的步骤(5)的汽油产品为加氢后重馏分、溶剂抽提后中馏分和步骤(2)的脱硫醇后轻馏分混合而得到的产品,或者为加氢后重馏分与醚化后馏分混合而得到的产品。

[0138] 第二方面,本发明提供了一种用于汽油深度脱硫的设备,包括:

[0139] 分馏系统,汽油原料通过该分馏系统进行分馏以得到轻馏分、中馏分和重馏分;

[0140] 轻馏分脱硫系统,该轻馏分脱硫系统为碱液抽提系统或吸附系统,该碱液抽提系统包括硫醇抽提单元、碱液氧化单元和碱液反抽提单元,所述硫醇抽提单元用于将来自分馏系统的轻馏分与碱液接触以进行碱液抽提,得到碱液抽提后轻馏分和含硫碱液,所述碱液氧化单元用于将所述含硫碱液进行氧化处理,得到氧化后的含硫碱液;以及所述碱液反抽提单元用于将所述氧化后的含硫碱液进行反抽提处理以得到碱液抽提后含硫物料和能够循环使用的再生碱液;以及该吸附系统用于将来自分馏系统的轻馏分与所述吸附系统中含有的吸附剂接触以得到吸附后轻馏分;

[0141] 溶剂抽提系统,包括溶剂抽提蒸馏单元和溶剂回收单元,所述溶剂抽提蒸馏单元用于将来自分馏系统的中馏分进行溶剂抽提,得到含硫溶剂和溶剂抽提后中馏分;所述溶剂回收单元用于将所述含硫溶剂与其中含有的硫化物分离以得到溶剂抽提后含硫物料和脱除了硫化物的回收溶剂;

[0142] 选择性加氢系统,来自分馏系统的重馏分通过管线引入至该选择性加氢系统中进行选择性加氢脱硫反应以得到加氢后重馏分;

[0143] 脱硫醇轻馏分和所述溶剂抽提后中馏分与所述加氢后重馏分混合以作为汽油产品通过管线引出,所述脱硫醇轻馏分为碱液抽提后轻馏分或吸附后轻馏分。

[0144] 优选地,该设备进一步包括醚化系统,来自轻馏分脱硫系统的脱硫醇轻馏分和来自溶剂抽提系统的溶剂抽提后中馏分先通过管线引入至该醚化系统中进行醚化反应以得到醚化后馏分;然后再将该醚化后馏分与所述加氢后重馏分混合以作为汽油产品通过管线引出。

[0145] 根据一种优选的具体实施方式,该设备进一步包括将所述碱液抽提后含硫物料和/或所述溶剂抽提后含硫物料引入至选择性加氢系统中的管线。

[0146] 根据另一种优选的具体实施方式,该设备进一步包括裂化系统,来自所述轻馏分脱硫系统的碱液抽提后含硫物料和/或来自所述溶剂抽提系统的溶剂抽提后含硫物料通过管线引入至该裂化系统中进行催化裂化反应,并将该裂化系统中的产物通过管线引入至所述分馏系统中。

[0147] 优选地,所述溶剂抽提系统进一步包括溶剂再生单元,该溶剂再生单元用于将来自所述溶剂回收单元的回收溶剂通过管线引入至该溶剂再生单元中进行注水提纯处理以

再生。

[0148] 优选地,所述选择性加氢系统包括依次连接的第一反应区和第二反应区以进行所述选择性加氢脱硫反应。

[0149] 根据一种优选的具体实施方式,本发明的所述用于汽油深度脱硫的设备具有图1所示的结构示意图,该具体实施方式的轻馏分脱硫系统为碱液抽提系统,具体地:

[0150] 汽油原料1经过管线进入分馏系统2,分馏出重馏分3、轻馏分4和中馏分5。所述重馏分3经管线流出,并与氢气混合进入选择性加氢系统16,经第一反应区在相对较低活性的第一加氢脱硫催化剂作用下进行选择加氢反应,然后进入第二反应区在相对较高活性的第二加氢脱硫催化剂作用下进行选择加氢反应,从管线流出而得到加氢后重馏分17。来自分馏系统2的轻馏分4经管线进入碱液抽提系统61中与碱液接触,轻馏分中的硫醇转移到碱液中,得到碱液抽提后轻馏分8,并经管线离开碱液抽提系统61,而吸收了硫醇的含硫碱液在固定床氧化催化剂作用下被空气氧化,所吸收的硫醇被氧化为二硫化物,氧化后的碱液分离出多余的空气,并与反抽提溶剂接触以进行反抽提操作,碱液中的二硫化物转移到反抽提溶剂中并与碱液分离,得到碱液抽提后含硫物料7和再生碱液,该碱液抽提后含硫物料7经管线离开碱液抽提系统61,反抽提后脱除了二硫化物并基本上没有空气的再生碱液继续与轻馏分接触而循环使用。所述反抽提溶剂为来自选择性加氢系统16并经管线流出的加氢后重馏分17、来自碱液抽提系统61的碱液抽提后轻馏分8、溶剂抽提后中馏分12、醚化后馏分15或来自最终的低硫汽油产品,其中,该溶剂抽提后中馏分12为来自溶剂抽提系统9的产物,该醚化后馏分15为来自醚化系统14的产物。

[0151] 优选的情形下,可以将碱液氧化单元与碱液反抽提单元合并成一个氧化脱硫单元进行操作,只要能够在系统中例如直立的塔中或者塔底连接卧罐的直立塔中实现碱液的氧化并与空气、含硫物料的分离即可,然后脱除了硫化物与空气的再生碱液在碱液抽提系统61中循环使用。

[0152] 所述中馏分5进入溶剂抽提系统9中与抽提溶剂接触,中馏分中的硫化物转移到抽提溶剂中,得到溶剂抽提后中馏分12。

[0153] 吸收了硫化物的含硫溶剂进入溶剂回收单元进行溶剂回收,所吸收的硫化物在蒸馏的条件下与抽提溶剂分离,得到溶剂抽提后含硫物料10,该溶剂抽提后含硫物料10与碱液抽提后含硫物料7混合,形成混合含硫物料11,该混合含硫物料11与重馏分3一起进入选择性加氢系统16中,或者并入裂化系统中进行裂化反应,裂化后得到的汽油馏分作为本发明的一部分汽油原料1。同时一部分回收溶剂流入溶剂再生单元与水接触,进行提纯再生,溶剂中所吸收的烃类(与水共沸)、富含杂质的重质残液与再生溶剂分离,再生溶剂并入回收溶剂中,继续与中馏分接触而循环使用。

[0154] 进入醚化系统14中的由溶剂抽提后中馏分12和碱液抽提后轻馏分8形成的混合馏分13优选先进行预加氢处理,并在处理后与低碳醇接触,使其中的烯烃与低碳醇反应生成醚,得到醚化后馏分15。

[0155] 所述加氢后重馏分17和所述醚化后馏分15混合成为低硫、低烯烃且辛烷值有所增加的汽油产品;或者所述加氢后重馏分17、碱液抽提后轻馏分8与所述溶剂抽提后中馏分12混合成为低硫、低烯烃且辛烷值损失较少的汽油产品。

[0156] 根据另一种优选的具体实施方式,本发明的所述用于汽油深度脱硫的设备具有图

2所示的结构示意图,该具体实施方式的轻馏分脱硫系统为吸附系统,具体地:

[0157] 汽油原料1经过管线进入分馏系统2,分馏出重馏分3、轻馏分4和中馏分5。所述重馏分3经管线流出,并与氢气混合进入选择性加氢系统16,经第一反应区在相对较低活性的第一加氢脱硫催化剂作用下进行选择加氢反应,然后进入第二反应区在相对较高活性的第二加氢脱硫催化剂作用下进行选择加氢反应,从管线流出而得到加氢后重馏分17。来自分馏系统2的轻馏分4经管线进入吸附系统62中与吸附剂接触,轻馏分中的硫化物被吸附剂吸附脱除,得到吸附后轻馏分81。

[0158] 所述中馏分5进入溶剂抽提系统9中与抽提溶剂接触,中馏分中的硫化物转移到抽提溶剂中,得到溶剂抽提后中馏分12。

[0159] 吸收了硫化物的含硫溶剂进入溶剂回收单元进行溶剂回收,所吸收的硫化物在蒸馏的条件下与抽提溶剂分离,得到溶剂抽提后含硫物料10,该溶剂抽提后含硫物料10与重馏分3一起进入选择性加氢系统16中,或者并入裂化系统中进行裂化反应,裂化后得到的汽油馏分作为本发明的一部分汽油原料1。同时一部分回收溶剂流入溶剂再生单元与水接触,进行提纯再生,溶剂中所吸收的烃类(与水共沸)、富含杂质的重质残液与再生溶剂分离,再生溶剂并入回收溶剂中,继续与中馏分接触而循环使用。

[0160] 进入醚化系统14中的由溶剂抽提后中馏分12和吸附后轻馏分81形成的混合馏分13优选先进行预加氢处理,并在处理后与低碳醇接触,使其中的烯烃与低碳醇反应生成醚,得到醚化后馏分15。

[0161] 所述加氢后重馏分17和所述醚化后馏分15混合成为低硫、低烯烃且辛烷值有所增加的汽油产品;或者所述加氢后重馏分17、吸附后轻馏分81与所述溶剂抽提后中馏分12混合成为低硫、低烯烃且辛烷值损失较少的汽油产品。

[0162] 本发明提供的汽油深度脱硫工艺具有以下具体的优点:

[0163] 本发明采用了对含硫汽油分段处理的方式,并对各馏分段的汽油分别采用碱液抽提或吸附剂吸附、溶剂抽提、选择性加氢的处理方式,这些处理方式相互分立,而通过分馏操作方式又组合在一起,相互之间的干扰少,便于操作。优选情况下,本发明的溶剂抽提选择了抽提蒸馏与减压回收方式,如果将轻馏分与中馏分合并在一起进行溶剂抽提,且不论脱硫效果如何,其能耗将高于仅对中馏分进行溶剂抽提的操作。将沸程更低的轻馏分分离出来,采用碱液抽提方式就能够将这部分汽油馏分的硫含量降至 $10\mu\text{g/g}$ 以下,无疑能够节约操作成本。

[0164] 在溶剂抽提部分,为了有效降低汽油馏分的硫含量,本发明优选采用对硫化物具有显著选择性吸收的抽提溶剂,并且优选采用了抽提蒸馏的方式抽提脱除汽油馏分中的硫化物以及减压蒸馏的方式使抽提溶剂回收,溶剂抽提后的中馏分与抽提溶剂分离完全(基本上互不夹带),不需要后续处理,而回收时抽提溶剂与所吸收的硫化物以及含硫物料也能够很好地分离,回收后的溶剂一部分进行再生处理,克服了常规溶剂再生不彻底的缺点,不仅通过与水的共沸作用分离出溶剂中所溶解的残存烃料,而且还将溶剂中累积的高沸点聚合物、沉积物等杂质脱除,溶剂再生时提纯效果显著,从而使得回收后的溶剂在与一部分再生溶剂混合后循环抽提能力得到有效恢复。由于脱硫效率的提高,如此可以增加汽油分馏时中馏分的收率而减少重馏分的收率,重馏分进入加氢系统的处理量随之减少,因重馏分的加氢所带来的辛烷值损失就能够有效降低。然而,如果采用液-液溶剂抽提与正压溶剂蒸

馏回收的方式,对噻吩类化合物具有较高选择性吸收效率的溶剂在吸收硫醚硫方面的效果通常并不好,难以深度脱硫,而且由于互相夹带,抽提后的汽油馏分往往还需要后续处理,如水洗等,而抽提后的溶剂因为所吸收的物料相对较多,回收通常难以彻底,不利于溶剂的有效使用。

[0165] 在本发明中,无论是碱液抽提还是溶剂抽提,都会产生富含硫的物料。在本发明条件下,这些富含硫的物料优选进入选择性加氢脱硫反应,而且对加氢系统的影响很小,也不会引起辛烷值的较大损失。同时,也可以将这些富含硫的物料优选并入催化裂化提升管进行裂化反应,操作上也更为有利。

[0166] 本发明提供的汽油脱硫工艺另一显著优点是:本发明所述选择性加氢脱硫系统采用了两种加氢催化剂相配合,分别在第一反应区与第二反应区进行催化加氢脱硫反应,可以稳定得到硫含量不大于 $10\mu\text{g/g}$ 的汽油产品,且辛烷值损失更小一些。

[0167] 为了减少辛烷值的损失,本发明优选在溶剂抽提步骤之后配置轻、中馏分醚化步骤,使轻、中馏分中的烯烃与低碳醇反应生成高辛烷值的醚类化合物。由于轻、中馏分经处理后大部分硫化物以及其它杂原子化合物被脱除,使得醚化之前的预处理能够在缓和的条件下进行,有利于减少操作成本。

[0168] 本发明的方法中通过采用抽提蒸馏配合其它工艺手段相比于现有含有常规的液-液抽提的工艺所得到的汽油产品的液收要高。而且,现有技术中的液-液抽提过程中容易出现油携带剂、剂携带油的情形,需要进一步的水洗等方式处理,容易造成液收损失。

[0169] 总而言之,本发明的深度脱硫工艺无论在脱硫效果上、减少辛烷值损失方面,还是在装置操作的可行性与稳定性、以及环保效应方面,都更高一筹,这是现有技术不能比拟的。

[0170] 以下将通过实例对本发明进行详细描述。以下实例中,在没有特别说明的情况下,使用的各种原料均来自商购。

[0171] 以下所使用的选择性加氢脱硫催化剂中的一种为由中国石油化工股份有限公司催化剂分公司长岭催化剂厂提供的商品牌号为RSDS-11的催化剂。

[0172] 另一种选择性加氢脱硫催化剂Cat1的组成:氧化钴的含量为4.3重量%,氧化钼的含量为12.4重量%,余量为氧化铝载体。

[0173] 以下使用的选择性加氢预处理催化剂Cat2的组成为:0.5重量%的Pd,余量为 Al_2O_3 载体。

[0174] 以下所使用的金属酞菁固定床氧化催化剂由广州大有精细化工厂提供,商品牌号为ARC-01。

[0175] 以下在脱硫醇处理中使用的吸附剂由广州大有精细化工厂提供,商品牌号为SSA-01。以下使用的碱液为浓度为25重量%的氢氧化钠水溶液。

[0176] 实施例1

[0177] 本实施例采用图1所示的设备对表1中的汽油原料A进行深度脱硫处理。

[0178] 将汽油A分馏成轻馏分、中馏分、重馏分,轻馏分与中馏分的分馏温度为 60°C ,中馏分与重馏分的分馏温度为 120°C 。分馏后轻馏分、中馏分与重馏分的收率(以质量分数计)分别约为20%、45%、35%。

[0179] 在碱液抽提系统中,轻馏分与碱液接触时的体积比为8:2,温度为 25°C ,压力为

0.6MPa,得到碱液抽提后轻馏分;吸收了硫醇的含硫碱液在ARC-01催化剂作用下进行氧化处理,氧化过程中空气的注入量为理论量的2.4倍,氧化时的压力为0.5MPa,温度为40℃;氧化后的含硫碱液按体积比1:10与来自选择性加氢系统的加氢后重馏分混合以反抽提脱除氧化后的含硫碱液中的二硫化物,得到再生碱液和碱液抽提含硫物料,再生碱液循环使用;所述碱液抽提含硫物料连续排出。

[0180] 在溶剂抽提系统中,在溶剂抽提蒸馏塔中对分馏后得到的中馏分进行溶剂抽提蒸馏,得到溶剂抽提后中馏分与含硫溶剂,含硫溶剂为中馏分总量的5重量%。然后通过蒸馏在溶剂回收塔中将所述含硫溶剂与其中含有的硫化物分离以得到溶剂抽提后含硫物料和脱除了硫化物的回收溶剂:

[0181] 在溶剂抽提蒸馏塔中:抽提溶剂与中馏分的进料重量比为3:1,塔底温度为170℃,塔顶温度为80℃,塔顶压力为180kPa,抽提溶剂中的主抽提溶剂为N-甲酰基吗啉,助剂为水和甲醇,且助剂含量为抽提溶剂的5重量%,水在抽提溶剂中的含量为1重量%。

[0182] 在溶剂回收塔中:塔底温度为180℃,塔顶温度为80℃,塔顶压力为40kPa,汽提蒸汽与所述含硫溶剂的用量重量比为0.2:1。

[0183] 在溶剂再生塔中:用于再生的回收溶剂为全部回收溶剂的3重量%,塔底温度为180℃,塔顶温度为100℃,塔顶压力为10kPa,残液从塔底排出,再生溶剂与回收溶剂混合后循环使用,使用的汽提水来自于溶剂抽提蒸馏塔与溶剂回收塔收集的冷凝水。溶剂抽提后中馏分中的硫含量为9μg/g(主要为非噻吩硫的硫醇类物质)。

[0184] 对溶剂抽提后中馏分和碱液抽提后轻馏分进行选择性加氢预处理和醚化处理,选择性加氢预处理条件为:使用选择性加氢预处理催化剂Cat2,反应温度为80℃,反应压力为1.0MPa,液时体积空速为4.0h⁻¹,氢油体积比1。醚化反应通过将由溶剂抽提后中馏分和碱液抽提后轻馏分形成的混合馏分与甲醇接触而进行,醚化条件为:使用磺酸型离子交换树脂作为醚化催化剂,甲醇与所述混合馏分中的烯烃的摩尔比为1.02:1,液时体积空速为2.0h⁻¹,反应温度为70℃,反应压力为1.0MPa,得到醚化后馏分。

[0185] 在针对重馏分的选择性加氢系统中,将碱液抽提后含硫物料、溶剂抽提后含硫物料与分馏后重馏分一起进行选择性加氢脱硫反应,选择性加氢脱硫反应的条件:氢分压为1.6MPa,第一反应区采用RSDS-11催化剂,反应温度为200℃,第二反应区采用催化剂Cat1,反应温度为300℃,液时体积空速为3.0h⁻¹,氢油体积比为400。选择性加氢后得到加氢后重馏分,加氢后重馏分中硫含量为8μg/g。

[0186] 将碱液抽提后轻馏分、溶剂抽提后中馏分与加氢后重馏分混合成低硫汽油产品B;或者将醚化后馏分与加氢后重馏分混合成低硫、低烯烃汽油产品C。汽油产品B和汽油产品C的性质见表1。

[0187] 从表1中可以看出,汽油产品B的脱硫率高达99.1%,产品硫含量仅为8μg/g,满足国家V号排放标准汽油产品硫含量不大于10μg/g的要求,烯烃饱和率为12.5%,RON损失值为1.2个单位。

[0188] 从表1中可以看出,汽油产品C的脱硫率高达99.2%,产品硫含量仅为7μg/g,满足国家V号排放标准汽油产品硫含量不大于10μg/g的要求,烯烃脱除率为50.0%,RON增加0.9个单位。

[0189] 由此可以看出,本发明的组合工艺具有很好的脱硫效果以及降低辛烷值损失的效

果,若不进行轻馏分和中馏分的醚化处理,烯烃饱和率少,辛烷值损失也小,而通过轻馏分和中馏分醚化处理后,能够较大地降低烯烃含量,并使辛烷值有效恢复甚至增加。

[0190] 并且,在本实施例中,由于在抽提蒸馏时使用了含有助剂的抽提溶剂,使得抽提溶剂的有效利用率明显提高,溶剂再生频次减少,并引起能耗的相对降低与操作成本的相对减少。

[0191] 表1

油品名称	原料 A	分馏后			汽油产品	
		轻馏分	中馏分	重馏分	B	C
密度(20℃)(g/cm ³)	0.7242	0.6205	0.7145	0.8322	0.7235	0.7380
硫含量/(μg/g)	878	135	623	1630	8	7
硫醇硫含量/(μg/g)	50	127	33	25	<3	<3
烯烃含量/体积%	32.0	45.0	36.8	17.6	28.0	16.0
RON	90.2	-	-	-	89.0	91.1
脱硫率/%	-	-	-	-	99.1	99.2
烯烃饱和(脱除)率/%	-	-	-	-	12.5	50.0
ΔRON	-	-	-	-	-1.2	+0.9

[0193] 对比例1

[0194] 本对比例采用先将汽油原料进行分馏以得到轻馏分和重馏分,然后将轻馏分进行碱液抽提,以及将重馏分进行加氢脱硫,本对比例采用与实施例1相似的参数进行,本对比例的汽油原料为表1中的原料油A,不同的是:

[0195] 将实施例1中汽油原料的切割点限定为60℃,分馏后得到收率为20重量%的轻馏分与收率为80重量%的重馏分的收率;

[0196] 轻馏分采用碱液抽提方式进行处理,碱液抽提条件如下:轻馏分与碱液接触时的体积比为8:2,温度为25℃,压力为0.6MPa,得到碱液抽提后轻馏分;吸收了硫醇的含硫碱液在悬浮在碱液中的金属酞菁催化剂作用下进行氧化,金属酞菁(磺化酞菁钴,市售品)在碱液中的加入量为500μg/g,氧化过程中空气的注入量为理论量的2.4倍,氧化时的压力为0.5MPa,温度为40℃;氧化后的含硫碱液按体积比1:10与来自选择性加氢系统的加氢后重馏分混合以反抽提脱除氧化后的含硫碱液中的二硫化物,得到再生碱液和碱液抽提含硫物料,再生碱液循环使用;所述碱液抽提含硫物料连续排出。

[0197] 本对比例中不对轻馏分进行溶剂抽提及醚化处理;针对重馏分的选择性加氢系统中仅使用一种加氢催化剂RSDS-11,加氢温度为320℃。轻馏分经碱液抽提后硫含量>10μg/g,而重馏分加氢后硫含量为9μg/g。

[0198] 本对比例将溶剂抽提后轻馏分与加氢后重馏分混合成低硫汽油产品D,结果如表2中所示。

[0199] 从表2可以看出,为了得到硫含量>10μg/g的汽油产品D,与实施例1中得到汽油产品B的组合工艺相比,对比例1的组合工艺的烯烃饱和率高达50.0%,辛烷值RON损失高达5.5个单位。

[0200] 表2

油品名称	原料A	分馏后轻馏分	分馏后重馏分	汽油产品D
密度(20℃)/(g/cm ³)	0.7242	0.6205	0.7481	0.7225
硫含量/(μg/g)	878	135	1064	9

硫醇硫含量/($\mu\text{g/g}$)	50	127	31	4
烯烃含量/体积%	32.0	45.0	28.6	16.0
RON	90.2	-	-	84.7
脱硫率/%	-	-	-	99.0
烯烃饱和/脱除率/%	-	-	-	50.0
Δ RON	-	-	-	-5.5

[0202] 实施例2

[0203] 本实施例采用图2所示的设备对汽油原料E进行深度脱硫处理。

[0204] 将汽油E分馏成轻馏分、中馏分、重馏分，轻馏分与中馏分的分馏温度为 55°C ，中馏分与重馏分的分馏温度为 120°C 。分馏后轻馏分、中馏分与重馏分的收率(以质量分数计)分别约为25%、35%、40%。

[0205] 在针对轻馏分的吸附系统中，所用吸附剂为SSA-01。吸附接触的温度为 140°C ，压力为 0.6MPa ，液时空速为 0.5h^{-1} 。吸附后轻馏分的硫含量 $>1\mu\text{g/g}$ 。

[0206] 在溶剂抽提系统中，在溶剂抽提蒸馏塔中对分馏后得到的中馏分进行溶剂抽提蒸馏，得到溶剂抽提后中馏分与含硫溶剂，含硫溶剂为中馏分总量的7重量%。然后通过蒸馏在溶剂回收塔中将所述含硫溶剂与其中含有的硫化物分离以得到溶剂抽提后含硫物料和脱除了硫化物的回收溶剂：

[0207] 在溶剂抽提蒸馏塔中：抽提溶剂与中馏分的进料重量比为4:1，塔底温度为 150°C ，塔顶温度为 95°C ，塔顶压力为 200kPa ，抽提溶剂中的主抽提溶剂为N-甲基-2-吡咯烷酮，助剂为丙酮，且助剂含量为抽提溶剂的4.2重量%。

[0208] 在溶剂回收塔中：塔底温度为 200°C ，塔顶温度为 90°C ，塔顶压力为 40kPa ，汽提蒸汽与所述含硫溶剂的用量重量比为0.25:1。

[0209] 在溶剂再生塔中：用于再生的回收溶剂为全部回收溶剂的5重量%，塔底温度为 170°C ，塔顶温度为 100°C ，塔顶压力为 8kPa ，残液从塔底排出，再生溶剂与回收溶剂混合后循环使用，使用的汽提水来自于溶剂抽提蒸馏塔与溶剂回收塔收集的冷凝水。溶剂抽提后中馏分中的硫含量为 $9\mu\text{g/g}$ (主要为非噻吩硫的硫醇类物质)。

[0210] 对溶剂抽提后中馏分和吸附后轻馏分进行选择性的加氢预处理和醚化处理，选择性加氢预处理条件为：使用选择性加氢预处理催化剂Cat2，反应温度为 100°C ，反应压力为 1.2MPa ，液时体积空速为 5h^{-1} ，氢油体积比5。醚化反应通过将由溶剂抽提后中馏分和吸附后轻馏分形成的混合馏分与甲醇接触而进行，醚化条件为：使用磺酸型离子交换树脂作为醚化催化剂，甲醇与所述混合馏分中的烯烃的摩尔比为1.05:1，液时体积空速为 2.0h^{-1} ，反应温度为 80°C ，反应压力为 1.0MPa ，得到醚化后馏分。

[0211] 在针对重馏分的选择性加氢系统中，将溶剂抽提后含硫物料与分馏后重馏分一起进行选择性的加氢脱硫反应，选择性加氢脱硫反应的条件：氢分压为 1.6MPa ，第一反应区采用RSDS-11催化剂，反应温度为 220°C ，第二反应区采用催化剂Cat1，反应温度为 295°C ，液时体积空速为 3.0h^{-1} ，氢油体积比为400。选择性加氢后得到加氢后重馏分，加氢后重馏分中硫含量为 $6\mu\text{g/g}$ 。

[0212] 将吸附后轻馏分、溶剂抽提后中馏分与加氢后重馏分混合成低硫汽油产品F；或者将醚化后馏分与加氢后重馏分混合成低硫、低烯烃汽油产品G。汽油产品F和汽油产品G的性

质见表3。

[0213] 从表3中可以看出,汽油产品F的脱硫率高达98.1%,产品硫含量仅为6 $\mu\text{g/g}$,满足国家V号排放标准汽油产品硫含量不大于10 $\mu\text{g/g}$ 的要求,烯烃饱和率为13.5%,RON损失值为0.5个单位。

[0214] 从表3中可以看出,汽油产品G的脱硫率高达98.4%,产品硫含量仅为5 $\mu\text{g/g}$,满足国家V号排放标准汽油产品硫含量不大于10 $\mu\text{g/g}$ 的要求,烯烃脱除率为58.1%,RON增加0.7个单位。

[0215] 并且,在本实施例中,由于在抽提蒸馏时使用了含有助剂的抽提溶剂,使得抽提溶剂的有效利用率明显提高,溶剂再生频次减少,并引起能耗的相对降低与操作成本的相对减少。

[0216] 表3

油品名称	原料 E	分馏后			汽油产品	
		轻馏分	中馏分	重馏分	F	G
密度(20 $^{\circ}\text{C}$)(g/cm^3)	0.7184	0.6312	0.6986	0.7776	0.7138	0.7260
硫含量($\mu\text{g/g}$)	312	60	128	630	6	5
硫醇硫含量($\mu\text{g/g}$)	25	40	23	7	4	3
烯烃含量/体积%	43.0	61.2	52.5	28.0	37.2	18.0
RON	89.5	-	-	-	89.0	90.2
脱硫率/%	-	-	-	-	98.1	98.4
烯烃饱和(脱除)率/%	-	-	-	-	13.5	58.1
ΔRON	-	-	-	-	-0.5	+0.7

[0217] 实施例3

[0218] 本实施例采用与实施例2相同的原料油E以及相同的组合脱硫工艺、相同的工艺参数进行,不同的是:

[0219] 本实施例的溶剂抽提过程中使用的抽提溶剂中不含助剂,其余均与实施例2中相同,结果溶剂抽提后中馏分中的硫含量为11 $\mu\text{g/g}$ (主要为非噻吩硫的硫醇类物质)。

[0220] 选择性加氢后得到加氢后重馏分,加氢后重馏分中硫含量为6 $\mu\text{g/g}$ 。

[0221] 将吸附后轻馏分、溶剂抽提后中馏分与加氢后重馏分混合成低硫汽油产品H;或者将醚化后馏分与加氢后重馏分混合成低硫、低烯烃汽油产品I。

[0222] 汽油产品H和汽油产品I的性质见表4。

[0223] 从表4中可以看出,汽油产品H的脱硫率高达97.8%,产品硫含量仅为7 $\mu\text{g/g}$,满足国家V号排放标准汽油产品硫含量不大于10 $\mu\text{g/g}$ 的要求,烯烃饱和率为13.5%,RON损失值为0.5个单位。

[0224] 从表4中可以看出,汽油产品I的脱硫率高达98.1%,产品硫含量仅为6 $\mu\text{g/g}$,满足国家V号排放标准汽油产品硫含量不大于10 $\mu\text{g/g}$ 的要求,烯烃脱除率为58.1%,RON增加0.7个单位。

[0225] 对比本实施例和实施例2的结果可以看出,在溶剂抽提过程中使用含有助剂的抽提溶剂,能够使得本发明的方法获得的汽油产品的硫含量更低一些。如果要使产品硫含量完全一致,本实施例中重馏分的加氢程度需加大,这样就会导致产品H(与产品I)的烯烃含量减少,辛烷值损失将会较实施例2的大。并且,在本实施例中,由于未使用助剂,在抽提蒸馏时,抽提溶剂的有效利用率会降低,不利于抽提的长周期进行。

[0226] 表4

油品名称	原料 E	分馏后			汽油产品	
		轻馏分	中馏分	重馏分	H	I
密度(20°C)(g/cm ³)	0.7184	0.6312	0.6986	0.7776	0.7138	0.7260
硫含量/(μg/g)	312	60	128	630	7	6
硫醇硫含量/(μg/g)	25	55	18	12	5	4
烯烃含量/体积%	43.0	61.2	50.0	25.0	37.2	18.0
RON	89.5	-	-	-	89.0	90.2
脱硫率/%	-	-	-	-	97.8	98.1
烯烃饱和(脱除)率/%	-	-	-	-	13.5	58.1
ΔRON	-	-	-	-	-0.5	+0.7

[0228] 从上述结果可以看出,本发明提供的方法能够在避免辛烷值的较大损失的前提下,获得更低硫的汽油产品。并且,在溶剂抽提过程中,助剂的使用对溶剂抽提具有一定的促进作用,而且能够进一步推知,在溶剂长期循环使用时,尤其当溶剂发生分解、杂质含量升高,助剂对溶剂抽提硫化物的效果更为有利。特别地,配合醚化反应过程,能够使得本发明的汽油产品的辛烷值升高且硫含量进一步降低,同时烯烃也大幅度降低,有利于满足未来国VI汽油标准的要求。

[0230] 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。

[0231] 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。

[0232] 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。

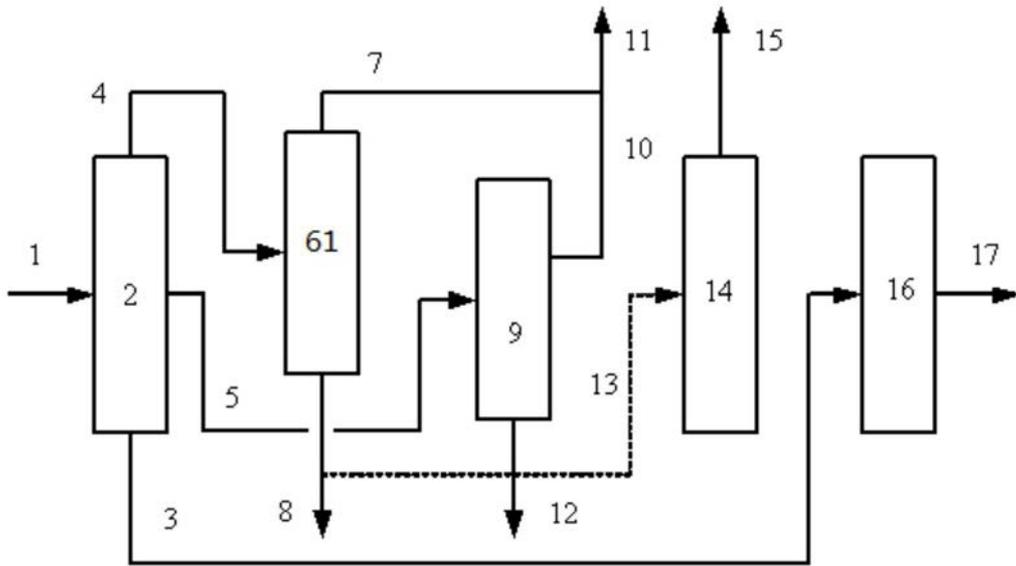


图1

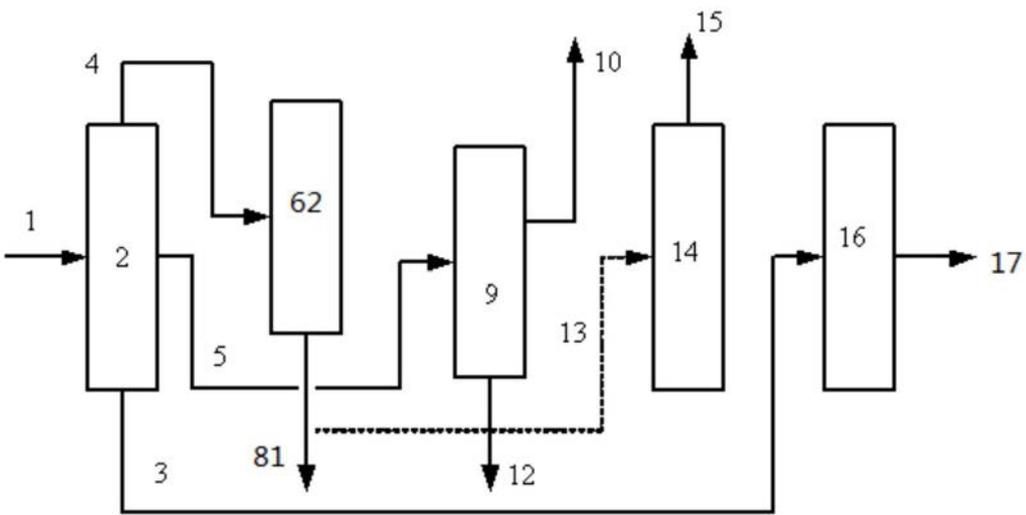


图2