

一种处理烃油的方法和系统

技术领域

本申请属于石油化工领域，具体地，涉及一种处理烃油以使其脱硫
5 的方法和系统。

背景技术

炼油厂富产大量液化气，液化气中的含硫量较大，液化气中的含硫
化合物经过燃烧转化为硫氧化物（SO_x），排放到大气中会导致酸雨的
10 形成，对环境造成严重的污染，因此需要对其进行脱硫处理。液化气中的
硫化物主要为硫化氢、硫醇及硫醚，其中的硫醇等有机硫化物难以通
过传统的醇胺湿法脱硫完全脱除，液化气中的硫含量过高将限制其在
下游加工工艺中的应用。

CN105176615A 提供了一种脱除液化石油气中硫醇类物质的新方
15 法，该方法包括以下步骤：a）在完全无碱的条件下，经过醇胺处理后的
液化石油气通过固定床反应器中催化剂的作用，使得液化石油气中的
硫醇类物质与烯烃发生烷基化反应，生成高沸点的硫醚类物质；b）
含有高沸点硫醚类物质的液化石油气流出固定床反应器，进入精馏塔，
通过精馏的作用分离成不含硫的液化石油气组分和含硫的高沸点组分，
20 从而达到液化气精制的目的，具有效率高和无碱液排放的优点。

采用吸附法脱除烃油中的硫化物是新出现的一项技术，它是利用吸
附剂选择性地吸附极性硫化物，如硫醇、噻吩等，完成硫化物从汽、柴
油或芳烃中的脱除。目前已报道的用于烃油脱硫的吸附剂的主要类型
有：氧化物吸附剂（ γ -Al₂O₃，TiO₂，ZrO₂，ZnO₂，SiO₂），负载金属
25 （Ni，Na，K，Ca，Ba）的氧化物吸附剂，分子筛吸附剂（A，X，Y，
TS-1，SAPO-34，MCM-41）和金属离子交换的分子筛吸附剂等。用于
芳烃脱硫的吸附剂主要有负载金属（Ni，Pd、Pt、Cu 等）的负载型氧
化物吸附剂，如 USP2,876,196、USP3,485,884、USP4,419,224、
USP4,592,829 等所报道。

30 CN103031150A 提供了一种双反应器同时脱除烃油和液化气中硫
化物的方法，烃油原料和氢气从底部进入第一吸附反应器中，自下而上
流动，与反应器中的脱硫吸附剂接触吸附脱除汽油中的硫化物；在第一

吸附反应器上部，脱硫油气和脱硫吸附剂分离，分理出的较低活性的脱硫吸附剂引入第二吸附反应器，在第二吸附反应器中，含硫液化气与氢气和脱硫吸附剂接触脱除液化气中的硫化物。该方法最大化的利用了吸附剂的脱硫活性，在吸附脱除汽油中的硫化物的同时利用吸附剂剩余的脱硫能力吸附脱除液化气中的硫化物。

美国专利文献 US7427581、US6869522 和 US6274533 等公开了在临氢条件下对轻质烃油进行吸附脱硫的方法，这些方法具有脱硫深度高、氢耗低和辛烷值损失少等特点，可以生产得到硫含量为 30 微克/克以下的燃料油。上述方法中所用吸附剂以氧化锌、硅石和氧化铝混合物为载体，负载的活性组分由钴、镍、铜、铁、锰、钼、钨、银、锡、钒等中的一种或几种构成。在 0.1-10.3 MPa、37.7-537.7 °C、重时空速为 0.5-50 h⁻¹ 和临氢的条件下，油品中的硫被捕捉到吸附剂上，硫化物裂解后生成的烃返回至反应物料中，含硫吸附剂通过连续再生可以循环使用。该工艺在实际工业应用中，能够将催化裂化汽油中的硫吸附脱除至 10 微克/克以下，而且产物的抗暴指数损失不超过 0.6 个单位。

然而，现有技术中对含硫化物和烯烃的烃油进行脱硫处理通常在临氢条件下进行，这样会造成烯烃的饱和损失。

中国专利 CN104277877 公开一种裂化汽油吸附脱硫的工艺，该工艺为非临氢物理吸附脱硫和临氢处理吸附剂相结合生产清洁汽油的方法；其中以经过选择性加氢脱硫后的催化汽油为原料，进入固定床反应器与脱硫吸附剂接触以吸附噻吩类化合物，在脱硫吸附剂吸附饱和后停止进入原料油，使氢气通过脱硫吸附剂床层，对脱硫吸附剂进行临氢处理，临氢处理后的吸附剂可以继续吸附催化汽油中的硫化物。然而，该方法在固定床实施，由于脱硫剂容易吸附容量有限，很快达到吸附饱和，脱硫效率较低，只能以间歇方式进行操作，需要不断切换脱硫吸附剂与氢气，影响了生产效率，同时对反应器安全性提出了很高的要求。并且该文件没有证明可以在流化床中高效、深度地脱除硫化物。

发明内容

本发明的目的在于提供一种能够连续进行的烃油处理方法，该方法能够避免在对烃油脱硫处理时烯烃由于加氢而引起的损失，并且可以高效、深度地去除在烃油中包含的硫化物，尤其非噻吩类硫化物。

为了实现上述目的,本发明的第一方面提供了一种处理含有硫化物和任选的烯烃的烃油(特别地液化气)的方法,该方法包括以下步骤(1):使烃油,优选地为气态的烃油,在非临氢条件下在脱硫反应器中与包含金属活性组分 M 的脱硫吸附剂接触以进行选择性的脱硫反应并生成称为金属硫化合物的金属活性组分硫化物,得到至少部分脱硫后的烃油和包含所述金属硫化物的待生脱硫吸附剂;其中所述烃油中的硫化物中至少一部分,优选全部为非噻吩类硫化物,并且所述金属活性组分 M 选自钴、镍、铁、锰、铜、钼、钨、银、锡和钒中的一种或多种;优选地步骤(1)以连续方式进行。作为说明,在本说明书中,术语“待生脱硫吸附剂”表示至少部分失去活性需要进行恢复活性或再生的脱硫吸附剂。

根据上述第一方面的一种优选技术方案,其中所述脱硫吸附剂还包含载体,其中载体含有为氧化物形式的载硫组分,并且所述金属活性组分 M 被负载在载体上。

根据上述第一方面的一种优选技术方案,该方法还包括以下步骤(2):将所述待生脱硫吸附剂转移到硫转移反应器中与供氢体接触进行硫转移反应以将金属硫化物还原成金属活性组分 M,并且使所述氧化物形式的载硫组分转化为硫化物,得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂,任选地将所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的至少一部分返回步骤(1)的脱硫反应器中,优选地步骤(2)以连续方式进行。

根据本发明的第一方面的一种实施方式,所述连续处理含有硫化物和任选的烯烃的烃油(特别地液化气)的方法包括以下步骤:

(1)使烃油,优选气态烃油,在非临氢条件下,在脱硫反应器中,与包含金属活性组分和含载硫组分的载体的脱硫吸附剂接触以进行选择性脱硫反应以生成金属硫化物,得到至少部分脱硫,甚至几乎完全脱硫的烃油和包含金属硫化物的待生脱硫吸附剂;其中所述烃油中包含的硫化物中的至少一部分,优选至少 50%,更优选 75%,甚至更优选 100%为非噻吩类的硫化物;

(2)将所述待生脱硫吸附剂转移到硫转移反应器中与供氢体接触进行硫转移反应以将所述金属硫化物还原成所述金属活性组分,其中硫元素转移到所述载硫组分上,得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂,然后将所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的至少一部分返回步骤

(1) 的脱硫反应器中。

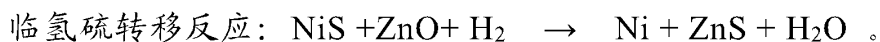
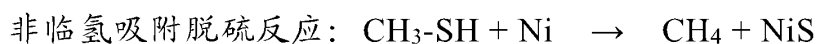
根据本发明的第二方面，本发明还提供一种处理烃油的系统，其特征在于，所述系统包括非临氢脱硫反应器(2)，其中所述非临氢脱硫反应器(2)的底部设有供烃油进入的烃油入口，下部设有脱硫吸附剂入口，顶部设有脱硫油气出口和上部设有待生脱硫吸附剂出口。

根据本发明的第二方面的一种实施方式，根据本发明的处理烃油的系统包括非临氢脱硫反应器(2)、临氢硫转移反应器(7)，其中所述非临氢脱硫反应器(2)的底部设有供烃油进入的烃油入口，下部设有脱硫吸附剂入口，顶部设有脱硫油气出口和上部设有待生脱硫吸附剂出口；所述临氢硫转移反应器(7)的底部设有供氢体入口，下部设有待生脱硫吸附剂入口和任选的再生脱硫吸附剂入口，上部设有至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的出口，顶部设置有气体出口，所述非临氢脱硫反应器(2)的待生脱硫吸附剂出口通过管道与所述临氢硫转移反应器(7)的待生脱硫吸附剂入口连通，并且所述临氢硫转移反应器(7)的恢复活性脱硫吸附剂出口通过管道与所述非临氢脱硫反应器(2)的脱硫吸附剂入口连通；其中所述管道(6,20)上设置有用分别将待生脱硫吸附剂和至少恢复部分活性的脱硫吸附剂压入临氢硫转移反应器(7)和非临氢脱硫反应器(2)的装置和防止气体在非临氢脱硫反应器(2)和临氢硫转移反应器(7)之间流动的装置。

发明人经过深入研究后令人惊奇地发现，当对含有非噻吩类的硫化物和大量烯烃的烃油进行脱硫处理时，即使在非临氢条件下，也可以实现对硫化物的反应吸附。更具体地，在非临氢条件下使该烃油与包含金属活性组分、载体和任选的载硫组分的脱硫吸附剂在脱硫反应器中接触，可以通过使硫化物中的硫与金属活性组分进行化学反应而快速、深度地去除在烃油中包含的非噻吩类硫化物，尤其硫醇，硫醚，硫化氢等，而不会使所包含烯烃发生加氢反应。而且，与现有技术中的物理吸附方法相反，由于这种脱硫反应使得由硫与金属活性组分形成的硫化物牢固地包含在脱硫吸附剂中，因此该脱硫反应可以在高温和高气体流速条件下的流化床中连续地进行实施，并使得金属硫化物连续地随着待生脱硫吸附剂被带出脱硫反应器。然后，包含金属硫化物的待生脱硫吸附剂可以在硫转移反应器中在临氢条件下通过与在载体中包含的载硫组分反应而被还原成金属活性组分 M，在这种情况下，所述待生脱硫

吸附剂被转化为至少部分恢复活性的脱硫吸附剂；然后可以使至少一部分所获得的至少部分恢复活性的脱硫吸附剂循环至所述脱硫反应器中。由于硫转移反应也可以在流化床中进行，因此本发明的方法在整体上可以连续进行实施而不需要间歇式进料或更换脱硫吸附剂，从而节约了运行成本和运行时间；另外还可以减少在脱硫吸附剂中的金属活性组分的使用量。发明人经过研究认为，不与某种理论相联系，在该临氢硫转移过程的原理可能如下：在氢气的作用下，待生脱硫吸附剂中的金属活性组分硫化物（如硫化镍）发生还原反应并生成金属活性组分（如镍），在该金属活性组分（如镍）的催化作用下，使硫与脱硫吸附剂中的载硫组分（如氧化锌）结合生成硫化物转移到吸附剂内部。由于吸附剂表面的金属活性组分被释放出来可以重复进行步骤（1）的非临氢化学反应吸附过程。

更具体地，不受某种理论束缚并且对本发明没有任何限制性，根据对非临氢吸附脱硫反应和临氢硫转移反应的产物的检测结果，发明人认为在使用本发明的脱硫吸附剂应用于硫化物如甲硫醇脱硫时，在脱硫反应器和硫转移反应器中可能分别发生以下反应：



从上面的反应可以看出，本发明的方法的化学反应吸附只会将烃油中的硫元素从非噻吩类硫化物中置换出并随着脱硫吸附剂被带出脱硫反应器而不会将整个硫化物（如硫醇）被带出脱硫反应器，并且通过在烃油中的硫化物与金属活性组分快速充分反应而将硫深度去除，因此这种脱硫方法不会导致烃油中的碳和氢元素的损失。与本发明的方法相反，在现有技术中的非临氢条件下的物理吸附只能将整个有机硫化物如噻吩与吸附剂一起被带出，使得烃油损失了一部分碳和氢元素。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述脱硫反应器为流化床反应器或移动床，和/或所述硫转移反应器为流化床反应器或移动床；优选地，所述脱硫反应器为流化床反应器，和/或所述硫转移反应器为流化床反应器。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述选择性脱硫反应的条件包括：温度为 150-550℃，优选为 300-450℃，例如 350℃ 或 400℃；压力为 0.1-5 MPa，优选为 1.5-4 MPa，例如 2.0 MPa、2.5

MPa、3.0 MPa 或 3.5 MPa；所述包含硫化物和烯烃的烃油的重时空速为 $0.1-30\text{ h}^{-1}$ ，优选为 $1-20\text{ h}^{-1}$ ，例如 2 h^{-1} 、 4 h^{-1} 、 6 h^{-1} 、 8 h^{-1} 、 10 h^{-1} 、 12 h^{-1} 、 14 h^{-1} 、 16 h^{-1} 和 18 h^{-1} 。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述在包含硫化物和烯烃的烃油中以硫元素计的硫含量为 $10-5000\mu\text{g/g}$ ，优选 $30-3000\mu\text{g/g}$ ，烯烃的质量百分含量为 $2-100\%$ ，优选 $5-85\%$ 。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述包含硫化物和烯烃的烃油选自干气、液化气和催化汽油中的一种或多种；优选地，所述包含硫化物和烯烃的烃油选自催化裂化干气、催化裂化液化气、催化裂解干气、催化裂解液化气、蒸汽裂解乙烯和/或丙烯产物中的一种或多种，或者选自催化裂化汽油、催化裂解汽油和蒸汽裂解汽油中 C7 及以下的轻馏分中的一种或多种。如果所述烃油在常温下为液体时，可以在进入脱硫反应器之前进行预热，以将其转化为气态。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述硫转移反应的条件包括：温度为 $300-550^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $350-450^{\circ}\text{C}$ ；压力为 $0.1-5\text{ MPa}$ ，优选为 $1.5-4\text{ MPa}$ 。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述供氢体选自氢气、含氢气的混合气体和供氢体中的一种或多种，优选地，在所述含氢气的混合气体中的氢气的体积分数为 $10-99\%$ ，优选为 $30-90\%$ ；或者所述供氢体选自环己烷、甲基环己烷、四氢萘和十氢萘中的一种或多种，优选地，所述供氢体中的氢气与所述待生脱硫吸附剂的体积比为 $(10-3000):1$ ，优选 $100-2500:1$ ，例如 $300:1$ ， $500:1$ ， $800:1$ ， $1200:1$ ， $1500:1$ 或 $2000:1$ 。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂以硫元素计的硫含量为 $0.5-12\%$ ，优选为 $1-10\%$ ，相对于脱硫吸附剂的总重量为基准。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述方法还包括步骤（3）：将在步骤（2）中获得的所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中不被返回步骤（1）的脱硫反应器中的剩余部分进行含氧烧焦再生，得到再生脱硫吸附剂，并使所述再生脱硫吸附剂在还原气体气氛中进行还原处理，得到还原后的脱硫吸附剂，然后使所述还原后的脱硫吸附剂返回至步骤（1）的所述脱硫反应器中。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述含氧烧焦在含氧气体存在的条件下进行，所述含氧气体中氧气的体积分数为 5-50 体积 %；优选地，所述含氧气体选自空气、氧气和氮气的混合物、空气和氮气的混合物中的一种；优选地，所述含氧烧焦的反应条件包括：
5 温度为 300-800°C，优选为 350-600°C；压力为 0.1-3.0 MPa，优选为 0.1-1.0 MPa。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述再生脱硫吸附剂还原处理的条件包括：温度为 300-550°C，优选为 350-450°C；压力为 0.1-5 MPa，优选为 1.5-4 MPa；所述还原气体中的氢气的体积空
10 速为 10-3000h⁻¹；优选地，所述还原气体选自氢气、含氢气的混合气体和能产生氢的前体化合物中的一种或多种；优选地，所述含氢气的混合气体中氢气的体积分数为 10-99%，优选为 30-95%；优选地，所述再生脱硫吸附剂的还原处理也在所述硫转移反应器中进行。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述金属活性
15 组分选自钴、镍、铁、锰、铜、钼、钨、银、锡和钒中的一种或多种，优选钴和镍，和/或所述载硫组分主要选自 IVB、VIIB、VIII B、IB、IIB、IIA 和 IVA 金属元素的氧化物，优选地选自 ZnO、TiO₂、ZrO₂、MnO₂、Fe₂O₃、CuO、MgO、CaO、SrO、GeO、SnO、PbO；更优选地，选自 ZnO。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述含有载硫
20 组分的载体，以所述载体的重量为基准，包含 20-85wt%，优选 25-75wt% 的载硫组分、10-75wt%，优选 15-60wt% 的氧化铝，和 5-70wt%，优选 15-60wt% 的硅石。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，以所述脱硫吸附剂的总重量为基准，所述金属活性组分的含量为 2-30wt%，所述含载
25 硫组分的载体含量为 70-98wt%。

根据一种优选的实施方案，在根据本发明的方法中，所述硫化物选自硫醇、硫醚、羰基硫和硫化氢中一种或多种。

根据本发明的第二方面，本发明还提供一种处理烃油的系统，其特征在于，所述系统包括非临氢脱硫反应器（2），其中所述非临氢脱硫反
30 应器（2）的底部设有供烃油进入的烃油入口，下部设有脱硫吸附剂入口，顶部设有脱硫油气出口和上部设有待生脱硫吸附剂出口。

根据本发明的第二方面的一种实施方式，根据本发明的处理烃油的

系统包括非临氢脱硫反应器(2)、临氢硫转移反应器(7),其中所述非临氢脱硫反应器(2)的底部设有供烃油进入的烃油入口,下部设有脱硫吸附剂入口,顶部设有脱硫油气出口和上部设有待生脱硫吸附剂出口;所述临氢硫转移反应器(7)的底部设有供氢体入口,下部设有待生脱硫吸附剂入口和任选的再生脱硫吸附剂入口,上部设有至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的出口,顶部设置有气体出口,所述非临氢脱硫反应器(2)的待生脱硫吸附剂出口通过管道与所述临氢硫转移反应器(7)的待生脱硫吸附剂入口连通,并且所述临氢硫转移反应器(7)的恢复活性脱硫吸附剂出口通过管道与所述非临氢脱硫反应器(2)的脱硫吸附剂入口连通;其中所述管道(6,20)上设置有用分别将待生脱硫吸附剂和至少恢复部分活性的脱硫吸附剂压入临氢硫转移反应器(7)和非临氢脱硫反应器(2)的装置和防止气体在非临氢脱硫反应器(2)和临氢硫转移反应器(7)之间流动的装置。

根据一种优选的实施方案,本发明的处理烃油的系统还包括第一接收器(5)和第二接收器(19),所述第一接收器(5)设有第一物料入口和第一物料出口,所述第二接收器(19)设有第二物料入口和第二物料出口;其中所述非临氢脱硫反应器(2)的待生脱硫吸附剂出口与所述第一接收器(5)的第一物料入口连通,所述第一接收器(5)的第一物料出口与所述临氢硫转移反应器(7)的待生脱硫吸附剂入口连通;并且所述临氢硫转移反应器(7)的恢复活性脱硫吸附剂出口与所述第二接收器(19)的第二物料入口连通,所述第二接收器(19)的第二物料出口可切换地与所述非临氢脱硫反应器(2)的脱硫吸附剂入口连通。

根据一种优选的实施方案,本发明的处理烃油的系统还包括闭锁料斗(11)和再生器(14);其中所述再生器(14)的底部设有含氧气体入口,下部设有再生脱硫吸附剂出口,上部设有脱硫吸附剂入口,顶部设置有烟气出口;所述闭锁料斗(11)设有第三物料入口、第三物料出口和再生脱硫吸附剂入口;所述第二接收器(19)的第二物料出口还可切换地与所述闭锁料斗(11)的第三物料入口连通,所述闭锁料斗(11)的第三物料出口可切换地与所述再生器(14)的脱硫吸附剂入口连通,所述再生器(14)的再生脱硫吸附剂出口与所述闭锁料斗(11)的再生脱硫吸附剂入口连通,所述闭锁料斗(11)的第三物料出口还可切换地与所述临氢硫转移反应器(7)的再生脱硫吸附剂入口连通。

根据一种优选的实施方案,上述根据本发明的处理烃油的系统用来实施上述根据本发明的烃油处理方法。

根据一种优选的实施方案,在本发明的系统中,所述再生器(14)为流化床反应器或移动床反应器,优选为流化床反应器。

5 通过上述技术方案,本发明使包含硫化物和烯烃的烃油与脱硫剂在非临氢条件下接触进行脱硫反应,不仅能够实现烃油的深度脱硫,还可以避免临氢反应条件下不饱和烯烃加氢饱和造成烯烃的损失以及辛烷值的损失,提高了脱硫反应选择性。

10 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方案部分予以详细说明。

附图说明

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案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:

图 1 显示了根据本发明一个实施方案的处理烃油的系统的流程示意图。

图 2 显示了根据本发明一个优选实施方案的处理烃油的系统的流程示意图

20 在图 1 和 2 中的附图标记说明如下:

- 1: 烃油气入口
- 2: 脱硫反应器
- 3: 脱硫烃油气出口
- 4: 待生脱硫吸附剂出口
- 25 5: 第一接收器
- 6: 管线
- 7: 临氢硫转移反应器
- 8: 氢气入口
- 9: 循环氢出口
- 30 10: 管线
- 11: 闭锁料斗
- 12: 管线

- 13: 管线
- 14: 再生器
- 15: 气体入口
- 16: 再生烟气出口
- 5 17: 管线
- 18: 恢复活性脱硫吸附剂出口
- 19: 第二接收器
- 20: 管线

10 具体实施方案

以下结合附图对本申请的具体实施方案进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方案仅用于说明和解释本申请，并不用于限制本申请。

在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值±5%范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明，否则在本文中所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

在本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方案均可以与本文描述的一种或多种其他实施方案自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

除非另有其他明确表示，否则在整个说明书和权利要求书中，术语“包括”或其变换如“包含”或“含有”等等将被理解为包括所陈述的元件或组成部分，而并未排除其他元件或其他组成部分。

在本说明书中，术语“第一”、“第二”等是用以区分两个不同的元件

或部位，并不是用以限定特定的位置或相对关系。换言之，在一些实施例中，术语“第一”、“第二”等也可以彼此互换。

在本申请中，术语“烯烃”具有本领域通常理解的含义，即具有碳-碳双键的不饱和烃类化合物。所述烯烃可以是链烯烃、也可以是环烯
5 烯，其碳-碳双键数目可以为一个、二个或更多个，并且所述碳-碳双键可以在碳链的末端也可在碳链的中间（即内烯烃）。另外，烯烃可含其它官能团，如羟基、芳香环等等。在本申请的方法中，所述烯烃优选为单烯烃，更优选为直链或支链的单烯烃。

在本说明书中提及的反应器的“上部”、“下部”、“顶部”或“底部”
10 是指反应器的不同区域在水平高度上的相对位置，“顶部”位置可以高于或可以低于“上部”位置，“上部”位置高于“下部”位置，“下部”位置可以高于或可以低于“底部”位置。反应器的“顶部”和“上部”位置一般在反应器总高度的上面 1/2，甚至 1/3 的区域内，反应器的“底部”和“下部”位置一般在反应器总高度的下面 1/2，甚至 1/3 的区域内。
15 内。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

根据一种优选的实施方式，本发明提供了一种处理烃油，特别地液化气的方法，特别地使烃油脱硫的方法，该方法包括以下步骤：

20 （1）在非临氢条件下，在脱硫反应器中，使含有硫化物和任选的烯烃的烃油与包含金属活性组分和含载硫组分的载体的脱硫吸附剂接触以进行选择性的脱硫反应并生成金属硫化物，得到至少部分脱硫后的烃油和包含所述金属硫化物的待生脱硫吸附剂；其中所述硫化物为非噻吩类化合物；

25 （2）将所述待生脱硫吸附剂在硫转移反应器中直接与供氢体接触进行硫转移反应以将金属硫化物还原成所述金属活性组分，得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂，然后将所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的至少一部分返回步骤（1）所述脱硫反应器中。

本发明使含硫化物和任选烯烃的烃油，特别地液化气，与包含金属
30 活性组分和含载硫组分的载体的脱硫吸附剂在非临氢条件下接触进行脱硫反应，将现有技术中的一步临氢条件下脱硫反应修改为分别在两步中进行的非临氢脱硫和临氢硫转移反应，避免了临氢条件下脱硫反

应时原料中的烯烃加氢饱和的问题，避免了烯烃的损失。

非临氢条件下进行脱硫反应后的脱硫吸附剂与氢气接触进行硫转移反应，释放出金属活性中心，至少部分地恢复了脱硫吸附剂的脱硫活性，增加了脱硫吸附剂的容硫能力，使得该至少恢复部分活性的脱硫吸附剂可以部分地循环回脱硫反应器中，并减少了在再生器中的脱硫吸附剂烧硫再生强度。

将本发明的方法用于催化汽油轻馏分的脱硫时，可以避免由现有技术的加氢脱硫工艺造成的辛烷值损失；将本发明的方法应用于液化气脱硫时，可以避免加氢脱硫时不饱和烯烃由于加氢饱和所引起的损失，有利于提高烃油的质量。相较于传统的碱洗脱硫，本发明的脱硫方法避免了碱液排放的问题，而且脱硫深度更高。

在本发明背景中，“至少一部分”表示部分或全部。例如，在本发明的一种具体实施方案中，可以将所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂全部返回至步骤（1）的脱硫反应器中继续进行脱硫反应；在本发明的另外一种具体实施方案中，可以将所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的一部分返回至步骤（1）中进行脱硫反应，剩余的所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂部分依次进行含氧再生和还原后返回步骤（1）中的脱硫反应器。

在本发明背景中，“至少恢复部分活性的脱硫吸附剂”指脱其金属活性组分恢复了脱硫活性的脱硫吸附剂。待生脱硫吸附剂与供氢体接触进行硫转移反应，在氢气存在的条件下实现了硫从金属活性组分向载硫组分的转移，释放出金属活性中心，恢复了该脱硫吸附剂的至少部分脱硫活性，因此，待生脱硫吸附剂经过硫转移反应后可以循环回脱硫反应器中继续参与脱硫反应，大幅增加了脱硫吸附剂的容硫能力，显著延长了脱硫吸附剂用于脱硫反应的时间，减少了脱硫吸附剂烧硫烧碳再生的频率，进而降低了脱硫吸附剂再生过程中的损耗。

优选地，在所述脱硫反应器中进行所述选择性脱硫反应的条件允许反应器以流化床形式进行反应；优选地，所述反应条件包括：温度为150-550℃，，优选为200-450℃例如，250℃、300℃、350℃或400℃；压力为0.1-5 MPa，优选为1.5-4 MPa，例如2.0MPa、2.5MPa、3.0MPa或3.5MPa；所述包含硫化物和烯烃的烃油的重时空速为0.1-30 h⁻¹，优选为1-20 h⁻¹，例如2h⁻¹，4h⁻¹，6h⁻¹，8h⁻¹，10h⁻¹，12h⁻¹，14h⁻¹，16h⁻¹或

18h⁻¹。在上述的反应条件下，含硫化物和烯烃的烃油与脱硫吸附剂接触进行脱硫反应的催化效率更高。优选地，烃油的流速使得所述脱硫反应器以流化床方式运行。

在本发明中，所述包含硫化物和烯烃的烃油含有 C₂-C₇ 的烯烃以及硫化物，其中，烃油中的至少一部分硫化物优选地全部不是噻吩类硫化物，所述硫化物主要包括硫化氢、硫醇、硫醚、二硫醚或它们中一种或多种的混合物。

其中，所述包含硫化物和烯烃的烃油中的硫含量为 10μg/g 以上，优选 15-5000μg/g，优选 20-45000μg/g；烯烃的质量百分含量为 2-100%；
10 优选地，所述包含硫化物和烯烃的烃油中硫含量为 30-3000μg/g，烯烃的质量百分含量为 5-85%。

所述包含硫化物和烯烃的烃油可以是任何来源的烃油。优选地，所述包含硫化物和烯烃的烃油选自干气、液化气和催化汽油中的一种或多种；优选地，所述包含硫化物和烯烃的烃油选自催化裂化干气、催化裂化液化气、催化裂解干气、催化裂解液化气、蒸汽裂解乙烯和/或丙烯产物中的一种或多种，或者选自催化裂化汽油、催化裂解汽油和蒸汽裂解汽油中 C₇ 及以下的轻馏分中的一种或多种。

在所述硫转移反应器中进行所述硫转移反应是在金属硫化物、供氢体和载硫组分之间的反应；优选地，在该反应器中的进行反应的条件允许该反应器以流化床形式进行该反应；优选地，所述硫转移反应的条件包括：温度为 300-550℃，优选为 350-450℃，例如，370℃、400℃或 420℃；压力为 0.1-5 MPa，优选为 1.5-4 MPa，例如 2.0MPa、2.5MPa、3.0MPa 或 3.5MPa。所述供氢体可以选自氢气、含氢气的混合气体和能产生氢气的前体中的一种或多种；所述含氢气的混合气体中氢气的体积分数为 10-99%，优选为 30-90%，例如 35%，40%，45%，50%，55%，60%，65%，70%，75%，80%或 85%；所述能产生氢的前体化合物选自环己烷、甲基环己烷、四氢萘和十氢萘中的一种或多种；所述供氢体中的氢气与所述待生脱硫吸附剂的体积比为 (10-3000):1，优选 50-2000:1，
25 例如 100:1，200:1，300:1，400:1，500:1，600:1，700:1，800:1，900:1，
30 1000:1，1100:1，1200:1，1300:1 或 1400:1。

在所述硫转移反应器中进行所述硫转移反应获得的所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的硫含量为 0.5-12%，优选为 0.6-8%，例如 2%，

3%, 4%, 5%, 6%或 7%。

为了使所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂进一步恢复活性,根据本发明的处理烃油的方法还包括:将所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的剩余部分进行含氧烧焦再生,得到再生脱硫吸附剂,并使再生
5 脱硫吸附剂在还原气体气氛中进行还原处理,得到还原后的脱硫吸附剂,然后使所述还原后的脱硫吸附剂返回至步骤(1)的所述脱硫反应器中。

根据一种特定的实施方案,至少恢复部分活性的脱硫吸附剂还可以与含氧气体进行含氧烧焦再生,以烧除脱硫吸附剂上吸附的硫和碳,得
10 到活性完全恢复的脱硫吸附剂,然后使再生脱硫吸附剂在临氢条件下进行还原,使还原后的再生脱硫吸附剂返回脱硫反应器中与含硫化物和烯烃的烃油接触以进行脱硫反应。

根据一种特定的实施方案,在再生器中进行的所述含氧烧焦在含氧气体存在下进行,其中所述含氧气体中氧气的体积分数为 5~50 体
15 %,优选 10-45 体积%;所述含氧气体选自空气、氧气和氮气的混合物、空气和氮气的混合物中的一种;优选地,所述含氧烧焦的反应条件包括:温度为 300-800°C,优选为 350-600°C;压力为 0.1-3.0 MPa,优选为 0.1-1.0 MPa。从再生器的顶部排出的烟气主要包含二氧化碳,氧化硫等气体,在排放到大气中之前需要进行处理以符合环保要求。

根据一种特定的实施方案,所述再生脱硫吸附剂还原处理的条件包括:温度为 300-550°C,优选为 350-450°C;压力为 0.1-5 MPa,优选为
20 1.5-4 MPa;所述还原后的脱硫吸附剂的硫含量为 0.3-10%,优选 0.3-6%;所述还原气体中的氢气与所述再生脱硫吸附剂的体积比为 (10-3000):1,优选 (50-2000):1;所述还原气体选自氢气、含氢气的混合
25 气体和能产生氢的前体化合物中的一种或多中;所述含氢气的混合气体中氢气的体积分数为 10-99%,优选为 30-90%;所述能产生氢的前体化合物可以选自环己烷、甲基环己烷、四氢萘和十氢萘中的一种或多种。

根据一种特定的实施方案,所述脱硫吸附剂包括金属活性组分和含载硫组分的载体,其中载硫组分选自氧化锌;以所述载体的重量为基准,
30 所述载体包括 20-85wt%的氧化锌、10-75wt%的氧化铝和 5-70wt%的硅石,优选地 25-75wt%的氧化锌、15-65wt%的氧化铝和 10-60wt%的硅石;以所述脱硫吸附剂的总重量为基准,所述金属活性组分的含量为 2-

30wt%，优选 10-25wt%，例如 15wt%或 20wt%；所述金属活性组分选自钴、镍、铁、锰、铜、钼、钨、银、锡和钒中的一种或多种，优选钴、镍、钼中的一种或多种。

5 本发明的脱硫吸附剂可以根据本领域已知的一般方法进行制备，其中，所述载体通过将氧化锌、氧化铝和硅石进行打浆混合、成型、干燥和焙烧制得。所述金属活性组分通过浸渍和喷淋等方法负载至载体上，然后进行干燥、焙烧，并在使用之前通过氢气进行还原，得到上述用于脱硫反应的脱硫吸附剂。

10 在本发明中，所述脱硫吸附剂可以为微球、椭圆球、条状、片状和环状等任意形状，具体形状可视脱硫反应器的类型而定，优选为微球形状。

在本发明中，脱硫反应器的类型可以为流化床和移动床等，具体的类型可以根据所要处理烃油的性质及操作经济性来确定；优选地为流化床类型反应器。

15 本发明的第二方面提供了一种处理烃油的系统，其中所述系统包括非临氢脱硫反应器 2、临氢硫转移反应器 7，其中所述非临氢脱硫反应器 2 的底部设有供烃油进入的烃油入口，下部设有脱硫吸附剂入口，顶部设有脱硫油气出口和上部设有待生脱硫吸附剂出口；所述临氢硫转移反应器 7 的底部设有供氢体入口，下部设有待生脱硫吸附剂入口
20 和再生脱硫吸附剂入口，上部设有至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的出口，顶部设置有气体出口，所述非临氢脱硫反应器（2）的待生脱硫吸附剂出口通过管道与所述临氢硫转移反应器（7）的待生脱硫吸附剂入口连通，并且所述临氢硫转移反应器（7）的恢复活性脱硫吸附剂出口通过管道与所述非临氢脱硫反应器（2）的脱硫吸附剂入口连通；其中所述管道（6,20）上设置有用分别将待生脱硫吸附剂和至少恢复部
25 分活性的脱硫吸附剂压入临氢硫转移反应器（7）和非临氢脱硫反应器（2）的装置（未显示）和/或防止气体在非临氢脱硫反应器（2）和临氢硫转移反应器（7）之间流动的装置（未显示）。

根据一种优选的实施方案，如图 1 所述，根据本发明的系统包括非
30 临氢脱硫反应器 2、临氢硫转移反应器 7、第一接收器 5 和第二接收器 19，其中所述非临氢脱硫反应器 2 的底部设有供烃油进入的烃油入口，下部设有脱硫吸附剂入口，顶部设有脱硫油气出口和上部设有待生脱

硫吸附剂出口；所述临氢硫转移反应器 7 的底部设有供氢体入口，下部设有待生脱硫吸附剂入口，再生脱硫吸附剂入口，上部设有至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的出口和顶部设置有气体出口，所述第一接收器 5 设有第一物料入口和第一物料出口，和所述第二接收器 19 设有第二物料入口和第二物料出口；其中所述非临氢脱硫反应器 2 的待生脱硫吸附剂出口与所述第一接收器 5 的第一物料入口连通，所述第一接收器 5 的第一物料出口通过管道 6 与所述临氢硫转移反应器 7 的待生脱硫吸附剂入口连通；并且所述临氢硫转移反应器 7 的恢复活性脱硫吸附剂出口与所述第二接收器 19 的第二物料入口连通，所述第二接收器 19 的第二物料出口通过管道 20 可切换地与所述非临氢脱硫反应器 2 的脱硫吸附剂入口连通；其中所述管道（6,20）上设置有用分别将待生脱硫吸附剂和至少恢复部分活性的脱硫吸附剂压入非临氢脱硫反应器（2）和临氢硫转移反应器（7）的装置（未显示）和/或防止气体在非临氢脱硫反应器（2）和临氢硫转移反应器（7）之间流动的装置（未显示）。

根据一种具体实施方案，在所述图 1 中显示的系统中可以如下实施根据本发明的处理烃油的方法：预热后呈气体形式的含硫化物和烯烃的烃油经在非临氢脱硫反应器 2 底部的烃油入口 1 进入非临氢脱硫反应器 2，自下往上经过非临氢脱硫反应器 2 并与呈流化床形式的脱硫吸附剂 A 接触，在非临氢的条件下进行脱硫反应，得到脱硫烃油气和脱硫活性降低了的待生脱硫吸附剂。脱硫烃油气与待生脱硫吸附剂在非临氢脱硫反应器 2 的顶部分离后经脱硫烃油气出口 3 送往稳定系统进行后续处理。待生脱硫吸附剂经待生脱硫吸附剂出口 4 送往第一接收器 5，然后经管线 6 输送至临氢硫转移反应器 7 中，与经氢气入口 8 从临氢硫转移反应器 7 的底部进入的氢气接触进行硫转移反应，得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂 B 和含氢气体，含氢气体经循环氢出口 9 送往氢气循环系统。至少恢复部分活性的脱硫吸附剂 B 经由恢复活性脱硫吸附剂出口 18 进入第二接收器 19 中，然后使至少恢复部分活性的脱硫吸附剂 B 全部经管线 20 返回至非临氢脱硫反应器 2 中继续参与脱硫反应。

根据一种优选的实施方案，如图 2 所示，本发明的处理烃油的系统还包括闭锁料斗 11 和再生器 14；其中所述再生器 14 的底部设有含氧

气体入口，下部设有再生脱硫吸附剂出口，上部设有脱硫吸附剂入口，顶部设置有烟气出口；所述闭锁料斗 11 设有第三物料入口、第三物料出口和再生脱硫吸附剂入口；所述第二接收器 19 的第二物料出口还可切换地与所述闭锁料斗 11 的第三物料入口连通，所述闭锁料斗 11 的第三物料出口可切换地与所述再生器 14 的脱硫吸附剂入口连通，所述再生器 14 的再生脱硫吸附剂出口与所述闭锁料斗 11 的再生脱硫吸附剂入口连通，所述闭锁料斗 11 的第三物料出口还可切换地与所述临氢硫转移反应器 7 的再生脱硫吸附剂入口连通。

根据一种具体实施方案，在上述根据本发明的系统中可以如下实施根据本发明的处理烃油的方法：如图 2 所示，预热后呈气体形式的含硫化物和烯烃的烃油经在非临氢脱硫反应器 2 底部的烃油入口 1 进入非临氢脱硫反应器 2，自下往上经过非临氢脱硫反应器 2 并与呈流化床形式的脱硫吸附剂 A 接触，在非临氢的条件下进行脱硫反应，得到脱硫烃油气和脱硫活性降低了的待生脱硫吸附剂。脱硫烃油气与待生脱硫吸附剂在非临氢脱硫反应器 2 的顶部分离后经脱硫烃油气出口 3 送往稳定系统进行后续处理。待生脱硫吸附剂经待生脱硫吸附剂出口 4 送往第一接收器 5，然后经管线 6 输送至临氢硫转移反应器 7 中，与经氢气入口 8 从临氢硫转移反应器 7 的底部进入的氢气接触进行硫转移反应，得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂 B 和含氢气体，含氢气体经循环氢出口 9 送往氢气循环系统。至少恢复部分活性的脱硫吸附剂 B 经由恢复活性脱硫吸附剂出口 18 进入第二接收器 19 中，然后使至少恢复部分活性的脱硫吸附剂 B 中一部分经管线 20 返回至非临氢脱硫反应器 2 中继续参与脱硫反应。

剩余部分的脱硫吸附剂 B 经管线 10 输送至闭锁料斗 11 中调整压力，并将临氢气氛转变为氮气气氛，然后经管线 13 输送至再生器 14 中，与经气体入口 15 从再生器 14 的底部进入的含氧气体进行含氧烧焦反应，以烧除脱硫吸附剂 B 上负载的硫和碳，得到活性深度恢复的再生脱硫吸附剂。再生脱硫吸附剂经管线 17 送往闭锁料斗 11 中进行压力调整，并从临氧气氛转变为临氢气氛，然后经管线 12 输送至临氢硫转移反应器 7 中，与临氢硫转移反应器 7 中的氢气接触进行还原，得到还原后的脱硫吸附剂。还原后的脱硫吸附剂经恢复活性脱硫吸附剂出口 18 进入第二接收器 19，然后经管线 20 返回非临氢脱硫反应器

2 中继续参与反应。

在上述方法中，待生脱硫吸附剂在临氢硫转移反应器 7 中进行硫转移反应以及再生脱硫吸附剂在临氢硫转移反应器 7 的还原反应优选以连续方式操作来实现。

5 图 1 和图 2 仅仅分别示意性示出了根据本发明两个优选实施方案的处理烃油的系统的组成和连接方式。需要注意的是，附图中所示的系统可以用于实施一种根据本发明的处理烃油的方法，并不意味着根据本发明的方法不可以采用其他的系统或装置进行实施。

10 **实施例**

以下通过实施例以进一步举例说明本发明的技术方案。实施例和对比例中所用到的原材料均可通过商购途径或通过本领域常规技术制备获得。其中，实施例和对比例中所用到的液化气原料 A 来自中国石化沧州炼化有限公司 200 万吨/年催化裂化装置（沧州 LPG），液化气原料 B 来自中国石化石家庄炼化有限公司 300 万吨/年催化裂化装置（石家庄 LPG），液化气原料 A 和液化气原料 B 的组成如表 1-1 所示，在液化气原料 A 和液化气原料 B 中的硫化物的组成如表 1-2 所示。其中在实施例中进行的测量根据本领域中的最常规方法进行实施，例如吸附剂表面金属硫化物通过 X 射线光电子能谱（XPS）进行测量。

20 在本发明的实施例和对比例中所使用的脱硫吸附剂的制备在实施例 1-4 中进行实施。

表 1-1. 液化气原料的组成

	液化气原料 A	液化气原料 B
组成（vol%）		
丙烷	8.71	18.75
丙烯	28.97	28.82
异丁烷	27.32	20.58
正丁烷	6.88	12.89
反丁烯	7.94	5.12
正丁烯	7.32	5.3
异丁烯	6.33	5.03
顺丁烯	6.46	3.47

1,3-丁二烯	0.05	0.040
总硫/ (mg/m ³)	192.18	906.79

表 1-2.在液化气原料中的硫化物的组成

液化气原料 A		液化气原料 B	
硫化物 (mg/m ³)	含量	硫化物 (mg/m ³)	含量
甲硫醇	153.79	硫化氢	0.89
乙硫醇	3.87	羰基硫	23.33
异丙基甲基硫醚	0.24	甲硫醇	641.95
二甲基二硫醚	24.27	乙硫醇	92.02
正丁基甲基硫醚	1.19	二甲基硫醚	0.69
异丙基丙基硫醚	0.64	甲基乙基硫醚	0.44
二烯丙基硫醚	0.96	仲丁硫醇	0.75
二乙基二硫醚	2.38	异丙基甲基硫醚	1.61
二甲基三硫醚	1.56	异丁硫醇	0.21
其他未知硫化物	3.28	二甲基二硫醚	101.76
P(S)/(mg/m ³)	192.18	甲基乙基二硫醚	9.18
		二乙基二硫醚	0.53
		二甲基三硫醚	27.39
		甲基乙基三硫醚	3.45
		二乙基三硫醚	0.39
		其它未知硫化物	1.76
		P(S)/(mg/m ³)	906.79

以下实施例 1-4 举例说明了根据本领域常规方法制备脱硫吸附剂:

5 **实施例 1**

40g 珍珠岩与 200g 氧化锌混合研磨 30 分钟后得到混合物 A1，同时 100g 分散铝溶胶与 230g 去离子水以及 120g 5%的稀硝酸与混合物 A1 混合后得到混合物 A2，搅拌均匀后采用 CCX130AT 喷雾干燥系统得到平均颗粒尺寸为 60-80μm 的载体 A3，载体 A3 在 650℃焙烧 90 分钟。93.24g 六水合硝酸镍与 110g 去离子水混合溶解后得到浸渍液，用

10

该浸渍液来浸渍 100g 上述载体 A3，得到的产物在 120℃干燥 60 分钟后，在 650℃焙烧 90 分钟后得到脱硫吸附剂 a。

实施例 2

40g 珍珠岩与 200g 氧化锌混合研磨 30 分钟后得到混合物 A1，同
5 时 100g 分散铝溶胶与 230g 去离子水以及 120g 5%的稀硝酸与混合物 A1 混合后得到混合物 A2，搅拌均匀后采用 CCX130AT 喷雾干燥系统得到平均颗粒尺寸为 60-80μm 的载体 A3，载体 A3 在 650℃焙烧 90 分钟。将 93.24g 六水合硝酸镍与 12.8g 三水硝酸铜以及 110g 去离子水混合溶解后得到浸渍液，用该浸渍液来浸渍上述载体 A3，得到的产物在
10 120℃干燥 60 分钟后，在 650℃焙烧 90 分钟后得到脱硫吸附剂 b。

实施例 3

本实施的操作方式与实施例 1 的操作方式相同，不同的是所使用的浸渍溶液为 57.54g 硝酸钴与 110g 去离子水混合液。所制得脱硫吸附剂 c。

实施例 4

本实施的操作方式与实施例 1 的操作方式相同，不同的是所使用的浸渍溶液为 73.50g 硝酸钼与 110g 去离子水混合液。所制得脱硫吸附剂 d。

以下实施例 5-10 用于举例说明使用本发明的脱硫吸附剂对液化气原料在非临氢条件下进行脱硫处理。在实施以下实施例和对比例之前，使上述脱硫吸附剂通过本领域技术人员已知的技术在氢气气氛下进行还原。

实施例 5

本实施例对液化气原料 A 在非临氢条件下进行脱硫处理，具体包括以下步骤：

(1) 将 800g 脱硫吸附剂 a 与液化气原料 A 在中型装置流化床脱硫反应器 2 中进行脱硫反应，其中反应压力为 1.5MPa，反应温度为 350℃，液化气进料为 4kg/h，反应进行 1 小时，得到脱硫液化气和待生脱硫吸附剂，脱硫液化气从脱硫烃油气出口 3 排出；并通过色谱法测量在其中包含的硫含量和烃组分含量（结果示于表 2 中）；从反应器中排出待生脱硫吸附剂并测量在待生脱硫吸附剂中的金属硫化物含量，经取样分析计算，在待生脱硫吸附剂中大于 15%的镍转化为硫化镍，

并且包含微量的硫化锌(相对于表面氧化锌总重小于 0.01%的氧化锌转化为硫化锌)。

实施例 6

本实施例对液化气原料 A 在非临氢条件下进行脱硫处理和对待生
5 脱硫吸附剂在临氢条件下进行硫转移和氧化再生，具体包括以下步骤：

(1) 将 800g 脱硫吸附剂 a 与液化气原料 A 在中型装置流化床脱硫反应器 2 中进行脱硫反应，其中反应压力为 1.5MPa，反应温度为 350°C，液化气进料为 4kg/h，反应进行 1 小时，得到脱硫液化气和待生
10 脱硫吸附剂，脱硫液化气从脱硫烃油气出口 3 排出；并通过色谱法测量其中的硫含量和烃组分含量(结果示于表 2 中)；通过取样和测量在待生脱硫吸附剂中的金属硫化物含量，经分析计算出在待生脱硫吸附剂表面大于 10%的镍转化为硫化镍，并且包含微量的硫化锌(相对于表面氧化锌总重小于 0.01%的氧化锌转化为硫化锌)；

(2) 将待生脱硫吸附剂从待生脱硫吸附剂出口 4 以 10g/min 的速
15 率经由第一接收器 5 和管线 6 转移到中型装置流化床硫转移反应器 7 中，在其中与氢气接触进行硫转移反应，其中硫转移反应的温度为 350°C，压力为 1.5MPa，反应器内氢气与待生脱硫吸附剂的体积比为 500，硫转移平均反应时间约为 0.5h，得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂；经取样分析计算，在至少恢复部分活性的脱硫吸附剂表面的硫化
20 镍几乎全部被还原成镍，同时在脱硫吸附剂表面超过 1%的氧化锌转化为硫化锌；

(3) 将至少恢复部分活性的脱硫吸附剂一部分从恢复活性脱硫吸附剂出口 18 经由第二接收器 19 和管线 20 送至流化床脱硫反应器 2 中继续进行脱硫反应，其中送至流化床脱硫反应器 2 中的该部分至少恢
25 复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为 90%；

(4) 将剩余部分的至少恢复部分活性的脱硫吸附剂经由管线 10、闭锁料斗 11 和管线 13 送入再生器 14 中与空气接触进行再生，得到再生脱硫吸附剂，其中进行该再生的温度为 500°C，压力为大气压，其中送入流化床再生器的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫
30 吸附剂循环量的比例为 10%；

(5) 将再生脱硫吸附剂经由管线 17、闭锁料斗 11 和管线 12 送入步骤(1)流化床硫转移反应器 7 中，在其中与氢气接触进行还原处理，

还原后的再生脱硫吸附剂与步骤 3 中获得的所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的一部分一起返回步骤 (1) 中继续在非临氢条件下进行脱硫反应。产品性质如表 2 所示。

实施例 7

5 本实施例对液化气原料 B 在非临氢条件下进行脱硫处理和对待生脱硫吸附剂在临氢条件下进行硫转移和氧化再生，具体包括以下步骤：

 (1) 将 800g 脱硫吸附剂 b 与液化气原料 B 在中型装置流化床脱硫反应器 2 中进行脱硫反应，其中反应压力为 1.5MPa，反应温度为 430℃，液化气进料为 2kg/h，得到脱硫液化气和待生脱硫吸附剂，脱硫
10 液化气从脱硫烃油气出口 3 排出，并通过色谱法测量在脱硫液化气中的硫含量和烃组分含量（结果示于表 2 中）；测量在待生脱硫吸附剂中的金属硫化物含量，经对取样分析计算，在待生脱硫吸附剂表面大于 6% 的镍和大于 5% 的铜转化为硫化镍和硫化铜，并包含微量的硫化锌；

 (2) 将待生脱硫吸附剂从待生脱硫吸附剂出口 4 以 40g/min 的速
15 率经由第一接收器 5 和管线 6 转移到中型装置流化床硫转移反应器 7 中，在其中与氢气接触进行硫转移反应，其中硫转移反应的温度为 400℃，压力为 1.5MPa，反应器内氢气与待生脱硫吸附剂的体积比为 300，硫转移平均反应时间约为 2.0 h，得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂；经对该至少恢复部分活性的脱硫吸附剂取样分析计算，在至少恢
20 复部分活性的脱硫吸附剂中的硫化镍几乎全部被还原成镍，硫化铜几乎全部被还原成铜，同时在脱硫吸附剂表面超过 0.6% 的氧化锌转化为硫化锌；

 (3) 将至少恢复部分活性的脱硫吸附剂一部分从恢复活性脱硫吸附剂出口 18 经由第二接收器 19 和管线 20 送至流化床脱硫反应器 2 中
25 继续进行脱硫反应，其中送至流化床脱硫反应器 2 中的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为 80%；

 (4) 将剩余部分的至少恢复部分活性的脱硫吸附剂经由管线 10、闭锁料斗 11 和管线 13 送入再生器 14 中与空气接触进行再生，得到再生
30 脱硫吸附剂，其中进行该再生的温度为 500℃，压力为大气压，其中送入流化床再生器的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为 20%；

 (5) 将再生脱硫吸附剂经由管线 17、闭锁料斗 11 和管线 12 送入

步骤（1）的流化床硫转移反应器 7 中，在其中与氢气接触进行还原处理，还原后的再生脱硫吸附剂与步骤 3 中获得的所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的一部分一起返回步骤（1）中继续在非临氢条件下进行脱硫反应。产品性质如表 2 所示。

5 **实施例 8**

本实施例对液化气原料 B 在非临氢条件下进行脱硫处理和对待生脱硫吸附剂在临氢条件下进行硫转移和氧化再生，具体包括以下步骤：

（1）将 800g 脱硫吸附剂 c 与液化气原料 B 在中型装置流化床脱硫反应器中进行脱硫反应，其中反应压力为 2.5MPa，反应温度为 430℃，
10 液化气进料为 2kg/h，得到脱硫液化气和待生脱硫吸附剂，脱硫液化气从脱硫烃油气出口 3 排出；并通过色谱法测量其中的硫含量和烃组分含量（结果示于表 2 中）；测量在待生脱硫吸附剂中的金属硫化物含量；经取样分析计算，在待生脱硫吸附剂表面大于 6%的钴转化为硫化钴和并包含微量的硫化锌；

15 （2）将待生脱硫吸附剂从待生脱硫吸附剂出口 4 以 30g/min 的速率经由第一接收器 5 和管线 6 转移到中型装置流化床硫转移反应器 7 中，在其中与氢气接触进行硫转移反应，其中硫转移反应的温度为 410℃，压力为 2.5MPa，反应器内氢气与待生脱硫吸附剂的体积比为 500，硫转移平均反应时间约为 0.5h，得到至少恢复部分活性的脱硫吸
20 附剂，经取样分析计算，在至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的硫化钴几乎全部被还原成钴，同时在脱硫吸附剂表面超过 0.6%的氧化锌转化为硫化锌；

（3）将至少恢复部分活性的脱硫吸附剂一部分从恢复活性脱硫吸附剂出口 18 经由第二接收器 19 和管线 20 送至流化床脱硫反应器中继续
25 继续进行脱硫反应，其中送至流化床脱硫反应器 2 中的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为 70%；

（4）将剩余部分的至少恢复部分活性的脱硫吸附剂经由管线 10、闭锁料斗 11 和管线 13 送入再生器 14 中与空气接触进行再生，得到再生
30 送入流化床再生器的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为 30%；

（5）将再生脱硫吸附剂经由管线 17、闭锁料斗 11 和管线 12 送入

步骤(1)的流化床硫转移反应器7中,在其中与氢气接触进行还原处理,还原后的再生脱硫吸附剂与步骤3中获得的所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的一部分一起返回步骤(1)中继续在非临氢条件下进行脱硫反应。产品性质如表2所示。

5 **实施例9**

本实施例对液化气原料A在非临氢条件下进行脱硫处理和对待生脱硫吸附剂在临氢条件下进行硫转移和氧化再生,具体包括以下步骤:

(1)将800g脱硫吸附剂d与液化气原料A在中型装置流化床脱硫反应器中进行脱硫反应,其中反应压力为2.5MPa,反应温度为400℃,液化气进料为3kg/h,得到脱硫液化气和待生脱硫吸附剂,脱硫液化气从脱硫烃油气出口3排出;并通过色谱法测量其中的硫含量和烃组分含量(结果示于表2中);测量在待生脱硫吸附剂中的金属硫化物含量;经取样分析计算,在待生脱硫吸附剂表面大于9%的钼转化为硫化钼和包含微量的硫化锌;

(2)将待生脱硫吸附剂从待生脱硫吸附剂出口4以5g/min的速率经由第一接收器5和管线6转移到中型装置流化床硫转移反应器7中,在其中与氢气接触进行硫转移反应,其中硫转移反应的温度为430℃,压力为2.5MPa,反应器内氢气与待生脱硫吸附剂的体积比为500,硫转移平均反应时间约为0.5h,得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂,经取样分析计算,在至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的硫化钼几乎全部被还原成钼,同时在脱硫吸附剂表面超过0.8%的氧化锌转化为硫化锌;

(3)将至少恢复部分活性的脱硫吸附剂一部分从恢复活性脱硫吸附剂出口18经由第二接收器19和管线20送至流化床脱硫反应器中继续进行脱硫反应,其中送至流化床脱硫反应器2中的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为50%;

(4)将剩余部分的至少恢复部分活性的脱硫吸附剂经由管线10、闭锁料斗11和管线13送入再生器14中与空气接触进行再生,得到再生脱硫吸附剂,其中进行该再生的温度为500℃,压力为大气压,其中送入流化床再生器的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为50%;

(5)将再生脱硫吸附剂经由管线17、闭锁料斗11和管线12送入

步骤（1）的流化床硫转移反应器 7 中，在其中与氢气接触进行还原处理，还原后的再生脱硫吸附剂与步骤 3 中获得的所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的一部分一起返回步骤（1）中继续在非临氢条件下进行脱硫反应。产品的组成如表 2 所示。

5 表 2. 产品的组成

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
产品的组成					
丙烷	8.81	8.76	18.86	18.81	8.79
丙烯	29.11	28.92	28.73	28.78	28.94
异丁烷	27.33	27.40	20.05	20.51	27.38
正丁烷	6.85	6.88	12.75	12.82	6.91
反丁烯	7.98	7.96	5.82	6.02	8.14
正丁烯	7.11	7.17	3.15	3.35	6.9
异丁烯	6.31	6.32	4.80	5.11	6.37
顺丁烯	6.45	6.51	4.18	4.57	6.54
1,3-丁二烯	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05
丙烯损失率/%	-0.14	0.17	0.31	0.14	0.1
硫/（mg/m ³ ）	1.59	1.26	1.38	1.87	1.85

实施例 10

本实施例对液化气原料 A 在非临氢条件下进行脱硫处理和对待生脱硫吸附剂在临氢条件下进行硫转移和氧化再生，具体包括以下步骤：

10 （1）将 800g 脱硫吸附剂 a 与液化气原料 A 在中型装置流化床脱硫反应器中进行脱硫反应，反应压力为 2.5MPa，反应温度为 400℃，液化气进料为 4kg/h，得到脱硫液化气和待生脱硫吸附剂，脱硫液化气从脱硫烃油气出口 3 排出；并通过色谱法测量脱硫液化气中的硫含量和烃组分含量（结果示于表 2 中）；测量在待生脱硫吸附剂中的金属硫化物含量；
15 经取样分析计算，在待生脱硫吸附剂表面大于 10%的镍转化为硫化镍和包含微量的硫化锌；

 （2）将待生脱硫吸附剂从待生脱硫吸附剂出口 4 以 10g/min 的速率经由第一接收器 5 和管线 6 转移到中型装置流化床硫转移反应器 7

中，在其中与氢气接触进行硫转移反应，其中硫转移反应的温度为430℃，压力为 2.5MPa，反应器内氢气与待生脱硫吸附剂的体积比为500，硫转移平均反应时间约为 0.5h，得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂；

5 （3）将至少恢复部分活性的脱硫吸附剂一部分从恢复活性脱硫吸附剂出口 18 经由第二接收器 19 和管线 20 送至流化床脱硫反应器中继续进行脱硫反应，其中送至流化床脱硫反应器 2 中的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为 70%。

10 （4）将剩余部分的至少恢复部分活性的脱硫吸附剂经由管线 10、闭锁料斗 11 和管线 13 送入再生器 14 中与空气接触进行再生，得到再生脱硫吸附剂，其中进行该再生的温度为 500℃，压力为大气压，其中送入流化床再生器的该部分至少恢复部分活性的脱硫吸附剂占总脱硫吸附剂循环量的比例为 30%。

15 （5）将再生脱硫吸附剂经由管线 17、闭锁料斗 11 和管线 12 送入步骤（1）的流化床硫转移反应器 7 中，在其中与氢气接触进行还原处理，还原后的再生脱硫吸附剂与步骤 3 中获得的所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的一部分一起返回步骤（1）中继续在非临氢条件下进行脱硫反应。产物硫含量与反应时间的关系见表 3。

对比例 1

20 本对比例对液化气原料 A 在非临氢条件下进行脱硫处理，具体包括以下步骤：

 将 16g 脱硫吸附剂 a 与液化气原料 A 在小型固定床反应器中进行脱硫反应，反应压力为 2.5MPa，反应温度为 400℃，液化气进料为 80g/h，产物硫含量与反应时长关系见表 3。

25 表 3 流化床与固定床反应器上脱硫液化气的硫含量随反应时间变化

	实施例 10	对比例 1
反应时长/h	产物硫含量/(mg/m ³)	
4	0.67	0.63
8	1.01	1.05
12	1.13	1.28
16	1.28	1.67

20	1.34	2.76
24	1.26	3.84
28	1.46	4.69
32	1.19	6.57
36	1.68	7.51
40	1.53	8.37

对比例 2

本对比例对液化气原料 A 在临氢条件下进行脱硫处理，具体包括以下步骤：

- 5
- 根据在实施例 5 中所描述的步骤（1）进行本对比例，不同在于将脱硫吸附剂 a 与液化气原料 A 在中型流化床反应器中在临氢条件下进行脱硫反应，所述还原气体中的氢气与液化气的摩尔比为 0.10:1。

对比例 3

- 10
- 本对比例对液化气原料 A 在临氢条件下进行脱硫处理，具体包括以下步骤：

根据在实施例 5 中所描述的步骤（1）进行本对比例，不同在于将脱硫吸附剂 b 与液化气原料 A 在中型流化床反应器中在临氢条件下进行脱硫反应氢气与液化气的摩尔比为 0.05:1。

表 4. 对比例的反应条件及产品性质

	对比例 2	对比例 3
液化气原料	原料 A	原料 A
脱硫吸附剂	脱硫吸附剂 a	脱硫吸附剂 b
丙烯损失率/%	9.43	6.02
S/(mg/kg)	1.09	1.06

- 15
- 通过比较表 2 和表 4 中的数据可知，本发明通过使含硫化物和烯烃的液化气与脱硫吸附剂在非临氢条件下接触进行脱硫反应，不仅能够实现液化气的深度脱硫，还可以避免在临氢脱硫反应条件下不饱和烯烃加氢饱和造成的烯烃的损失。

- 20
- 将上述方法用于汽油轻馏分脱硫时还可以避免传统加氢脱硫工艺造成的辛烷值损失。

对比例 4

该对比例根据实施例 5 的操作方法进行实施，不同在于使用经过选择性加氢脱硫后的催化汽油原料 A 为原料(总硫含量为 93mg/kg)，其中硫化物基本是噻吩类硫化物。其中步骤(1)中的操作条件为：压力 2.0MPa，温度 300℃，重时空速为 5h⁻¹；

对步骤(1)中获得的脱硫汽油取样并且通过色谱法测量得到的硫含量约为 80mg/kg。对步骤(2)中获得的待生脱硫吸附剂进行测量，显示只有微量的镍转化为硫化镍。

通过将实施例 5 与对比例 4 进行比较显示，没有硫与镍发生化学反应生成硫化镍，说明经过选择性加氢脱硫后的催化汽油原料 A 中的噻吩类硫化物不是通过与镍的化学反应而是通过该硫化物以物理吸附形式被吸附在脱硫吸附剂上。由于噻吩类硫化物在吸附剂上的物理吸附力较弱，因此在流化床中的高温和高气体流速操作条件下，大部分噻吩类硫化物不能被牢固地吸附在吸附剂上而被解吸出，因此在对比例 4 中流化床的脱硫效率相对于固定床显著降低。因此，只含有噻吩类硫化物的烃油不能在非临氢条件下的流化床脱硫反应器被高效地脱硫。

以上详细描述了本发明的优选实施方案，但是，本发明并不限于上述实施方案中的具体细节，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。

另外需要说明的是，在上述具体实施方案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。

此外，本发明的各种不同的实施方案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。

权 利 要 求

1. 一种处理烃油的方法，所述烃油含有硫化物和任选的烯烃，其特征在于，该方法包括以下步骤（1）：使烃油，优选地为气态的烃油，
5 在非临氢条件下在脱硫反应器中与包含金属活性组分 M 的脱硫吸附剂接触以进行选择性的脱硫反应并生成称为金属硫化合物的金属活性组分硫化物，得到至少部分脱硫后的烃油和包含所述金属硫化物的待生脱硫吸附剂；其中所述烃油中的硫化物中至少一部分，优选全部为非噻吩类硫化物，并且所述金属活性组分 M 选自钴、镍、铁、锰、铜、钼、
10 钨、银、锡和钒中的一种或多种；优选地步骤（1）以连续方式进行。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述脱硫吸附剂还包含载体，其中载体含有为氧化物形式的载硫组分，并且所述金属活性组分 M 被负载在载体上。
3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中该方法还包括以下步骤（2）：
15 将所述待生脱硫吸附剂转移到硫转移反应器中与供氢体接触进行硫转移反应以将金属硫化物还原成金属活性组分 M，并且使所述氧化物形式的载硫组分转化为硫化物，得到至少恢复部分活性的脱硫吸附剂，任选地将所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的至少一部分返回步骤（1）的脱硫反应器中，优选地所述步骤（2）以连续方式进行。
- 20 4. 根据权利要求 3 所述的方法，其中，所述脱硫反应器为流化床反应器和/或所述硫转移反应器为流化床反应器。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中，在步骤（1）中所述选择性的脱硫反应的条件包括：温度为 150-550℃，优选为 300-450℃；压力为 0.1-5 MPa，优选为 1.5-4 MPa；和/或，所述包含硫化物和烯烃
25 的烃油的重时空速为 0.1-30 h⁻¹，优选为 1-20 h⁻¹。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其中，所述在包含硫化物的烃油中的以硫元素计的硫含量为 10-5000μg/g，优选 30-3000μg/g，烯烃的质量百分含量为 2-100%，优选 5-85%。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中，所述包含硫化物的
30 的烃油选自干气、液化气和催化汽油中的一种或多种；优选地，所述包含硫化物的烃油选自催化裂化干气、催化裂化液化气、催化裂解干气、催化裂解液化气、蒸汽裂解乙烯和/或丙烯产物中的一种或多种。

8. 根据权利要求 3-7 中任一项所述的方法, 其中, 在步骤(2)中, 所述硫转移反应的条件包括: 温度为 300-550°C, 优选为 350-450°C; 压力为 0.1-5 MPa, 优选为 1.5-4 MPa。

9. 根据权利要求 3-8 中任一项所述的方法, 其中, 所述供氢体选自
5 氢气、含氢气的混合气体和供氢体中的一种或多种, 优选地, 所述含氢气的混合气体中氢气的体积分数为 10-99%, 优选为 30-90%; 优选地, 所述供氢体选自环己烷、甲基环己烷、四氢萘和十氢萘中的一种或多种, 优选地, 所述供氢体中的氢气与所述待生脱硫吸附剂的体积比为 (10-3000):1。

10 10. 根据权利要求 3-9 中任一项所述的方法, 其中, 所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的以硫元素计的硫含量为 0.5-12%, 优选为 1-10%, 相对于脱硫吸附剂的总重量计。

11. 根据权利要求 3-10 中任一项所述的方法, 其中, 所述方法还包括以下步骤(3): 将所述至少恢复部分活性的脱硫吸附剂中的剩余部分
15 进行含氧烧焦再生, 得到再生脱硫吸附剂, 并使所述再生脱硫吸附剂在还原气体气氛中进行还原处理, 得到还原后的脱硫吸附剂, 然后使所述还原后的脱硫吸附剂返回至步骤(1)的所述脱硫反应器中。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 在步骤(3)中, 所述含氧烧焦再生在含氧气体存在的条件下进行, 所述含氧气体中氧气的体积分数
20 为 5-50 体积%; 优选地, 所述含氧气体选自空气、氧气和氮气的混合物、空气和氮气的混合物中的一种; 优选地, 所述含氧烧焦的反应条件包括: 温度为 300-800°C, 优选为 350-600°C; 压力为 0.1-3.0 MPa, 优选为 0.1-1.0 MPa。

13. 根据权利要求 11 所述的方法, 在步骤(3)中, 所述再生脱硫
25 吸附剂的还原处理的条件包括: 温度为 300-550°C, 优选为 350-450°C; 压力为 0.1-5 MPa, 优选为 1.5-4 MPa; 所述还原气体中的氢气的体积空速为 10-3000 h⁻¹; 优选地, 所述还原气体选自氢气、含氢气的混合气体和能产生氢的前体化合物中的一种或多种; 优选地, 所述含氢气的混合气体中氢气的体积分数为 10-99%, 优选为 30-90%。

30 14. 根据权利要求 1-13 中任意一项所述的方法, 其中, 所述金属活性组分选自钴、铜和镍, 和/或所述载硫组分选自 ZnO、TiO₂、ZrO₂、MnO₂、Fe₂O₃、CuO、MgO、CaO、SrO、GeO、SnO、PbO; 优选地,

所述载硫组分选自 ZnO；以所述脱硫吸附剂的总重量为基准，所述金属活性组分的含量为 2-30wt%，所述含载硫组分的载体的总含量为 70-98wt%。

15 15. 根据权利要求 2-14 中任意一项所述的方法，其中，所述含载硫组分的载体包含 20-85wt%，优选 25-75wt%的载硫组分、10-75wt%，优选 15-60wt%的氧化铝，和 5-70wt%，优选 15-60wt%的硅石，以所述含载硫组分的载体的总重量为基准。

16. 根据权利要求 1-15 中任意一项所述的方法，其中，所述硫化物选自硫醇、硫醚、羰基硫和硫化氢中一种或多种。

10 17. 一种处理烃油的系统，其特征在于，所述系统包括非临氢脱硫反应器（2）、临氢硫转移反应器（7），其中所述非临氢脱硫反应器（2）的底部设有供烃油进入的烃油入口，下部设有脱硫吸附剂入口，顶部设有脱硫油气出口和上部设有待生脱硫吸附剂出口；所述临氢硫转移反应器（7）的底部设有供氢体入口，下部设有待生脱硫吸附剂入口和任
15 选的再生脱硫吸附剂入口，上部设有至少恢复部分活性的脱硫吸附剂的出口，顶部设置有气体出口，所述非临氢脱硫反应器（2）的待生脱硫吸附剂出口通过管道与所述临氢硫转移反应器（7）的待生脱硫吸附剂入口连通，并且所述临氢硫转移反应器（7）的恢复活性脱硫吸附剂出口通过管道与所述非临氢脱硫反应器（2）的脱硫吸附剂入口连通；
20 其中所述管道（6, 20）上设置有用分别将待生脱硫吸附剂和至少恢复部分活性的脱硫吸附剂压入临氢硫转移反应器（7）和非临氢脱硫反应器（2）的装置和防止气体在非临氢脱硫反应器（2）和临氢硫转移反应器（7）之间流动的装置。

18. 根据权利要求 17 所述的系统，其特征在于，所述系统还包括
25 第一接收器（5）和第二接收器（19），所述第一接收器（5）设有第一物料入口和第一物料出口，所述第二接收器（19）设有第二物料入口和第二物料出口；其中所述非临氢脱硫反应器（2）的待生脱硫吸附剂出口与所述第一接收器（5）的第一物料入口连通，所述第一接收器（5）的第一物料出口与所述临氢硫转移反应器（7）的待生脱硫吸附剂入口
30 连通；并且所述临氢硫转移反应器（7）的恢复活性脱硫吸附剂出口与所述第二接收器（19）的第二物料入口连通，所述第二接收器（19）的第二物料出口可切换地与所述非临氢脱硫反应器（2）的脱硫吸附剂入

口连通。

19. 根据权利要求 18 所述的系统，其特征在于，所述系统还包括闭锁料斗（11）和再生器（14）；其中所述再生器（14）的底部设有含氧气体入口，下部设有再生脱硫吸附剂出口，上部设有脱硫吸附剂入口，顶部设置有烟气出口；所述闭锁料斗（11）设有第三物料入口、第三物料出口和再生脱硫吸附剂入口；所述第二接收器（19）的第二物料出口还可切换地与所述闭锁料斗（11）的第三物料入口连通，所述闭锁料斗（11）的第三物料出口可切换地与所述再生器（14）的脱硫吸附剂入口连通，所述再生器（14）的再生脱硫吸附剂出口与所述闭锁料斗（11）的再生脱硫吸附剂入口连通，所述闭锁料斗（11）的第三物料出口还可切换地与所述临氢硫转移反应器（7）的再生脱硫吸附剂入口连通。

20. 根据权利要求 18-19 中任一项所述的系统，其特征在于，所述脱硫反应器为流化床反应器和/或所述硫转移反应器为流化床反应器。

21. 根据权利要求 19-20 中任一项所述的系统，其特征在于，所述再生器（14）为流化床反应器。