[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1029408C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91111731.8

[51]Int.Cl[6]

C10G 67/12

[45]授权公告日 1995年8月2日

[24]颁证日 95.4.7

[21]申请号 91111731.8

[22]申请日 91.12.16

[30]优先权

[32]91.2.19 [33]US[31]657,013

[73]专利权人 美国环球油品公司

地址 美国伊利诺伊州

[72]发明人 R·R·弗雷姆 J·C·布里克

L·O·斯坦

C10G 27/10

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 酸性烃馏分的两步脱硫方法

[57]摘要

本发明涉及一种对含叔硫醇和伯硫醇或仲硫醇的酸性烃馏分的两步脱硫方法。一步是酸性烃馏分中的硫醇与氢气在液相，在选择性氢解催化剂存在下反应，选择性氢解叔硫醇。另一步是伯硫醇和/或仲硫醇与一种氧化剂在氧化催化剂和碱性组分存在下反应而被氧化。该选择性氢解步骤和氧化步骤可以任何次序进行，即先氢解后氧化或相反。

权利要求书

1.一种含有叔硫醇和伯硫醇或仲硫醇的酸性烃馏分脱硫的方法，包括：

a）使含在酸性烃馏分中的硫醇与氢气，在液相中，在温度 25℃至 300℃、压力 689 至 6894KPa 及氢气浓度 0.1 至 10 摩尔%（按总硫醇硫浓度计）的氢解条件下和在氢解催化剂，包括至少一种分散于多孔载体上的金属，该多孔载体选自氧化铝、二氧化硅、碳、氧化铝／硅酸盐、天然和合成粘土、碱土金属氧化物或其混合物，该金属选自第 VIII 族金属、第 VIB 族金属或其混合物的存在下，使叔硫醇选择性氢解足够的时间；和

b）使酸性烃馏分内的硫醇与一种氧化剂，在温度为 25°—105℃，压力为 16–895KPa 或更高的氧化条件下，和在一种碱性组分和作为氧化催化剂的分散在一种吸附剂载体上的金属螯合物存在下，进行反应；

步骤（a）和（b）能以任何次序进行，产生脱硫的烃馏分。

2.根据权利要求 1 的方法，其中步骤（b）中的碱性组分选自氢氧化铵、碱金属氢氧化物或其混合物。

3.根据权利要求 1 的方法，其中步骤（b）是在一种螯合化合物存在下进行的，它选自具有通式为

$[R'R''R_yM]^+X^-$

的季铵、磷、砷、锑、氧和硫化合物，通式中 R 是含最高达 20 个碳原子的烃基，它选自烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基，R′是含 5–20 个碳原子的直链烷基，R″是一个选自芳基、烷芳基和芳烷基的烃基、M 是氮、磷、砷、锑、氧或硫，以及 X 是选自卤化物、氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐和酒石酸盐的阴离子，当 M 是氧或硫时 Y 是 1，而当 M 是磷、砷、锑或氮时 y 是 2。

本发明涉及含有叔硫醇和伯硫醇或仲硫醇的酸性烃物流的两步脱硫方法。

酸性烃馏分是指含有令人讨厌的硫化物，如硫醇和硫化氢等硫化物的馏分。这些烃馏分由通常称为脱硫的过程被处理。脱硫方法涉及在一种氧化催化剂和一种碱性试剂存在下，使酸性烃馏分中的硫醇与一种氧化剂反应，使硫醇氧化成二氧化硫。最常用的氧化剂是空气。当烃馏分中硫醇硫的浓度为约 5wt%或更低时，该烃馏分被说成是脱硫的。汽油，包括天然的、直馏的裂解汽油是最经常需要处理的酸性烃馏分。其它需处理的酸性烃馏分包括普通气态石油馏分和石脑油、煤油、喷射燃料、燃料油等等。

另一种除去酸性烃馏分中所含硫醇的方法是用加氢脱硫，这种方法在本领域中也是熟知的。然而，加氢脱硫涉及使用大量氢气，这不但不经济，而且会使某些烃馏分中所含的所需组分加氢。为了这些理由，加氢脱硫不用于除去酸性烃馏分中的硫醇。

虽然硫醇氧化通常会使一种酸性烃馏分脱硫，但是有些场合不可能用此法脱硫。明显的理由是酸性烃馏分含有极难氧化的高浓叔硫醇。叔硫醇是指与硫醇硫原子相连的碳还和其它三个碳原子相连。若脱硫过程以后硫醇浓度依然相对较高，该产品的价值将会降低。因此，需要一种方法来经济地除去酸性烃馏分中所含的叔硫醇。

这一问题已由将硫醇氢解步骤和硫醇氧化步骤相结合而获得解决。该氢解步骤是氢解叔硫醇的选择性氢解步骤。选择性氢解烃馏分所用的条件与常用的加氢处理条件相比，是很缓和的。例如，若以往的加氢处理，烃馏分需氢气量为 178–890m^3/m^3（气／油），申请人的方法仅使用 0.002–17.8m^3/m^3（气／油）。而且，本发明方法用处于一个单相，即液相的氢和烃馏分操作，而加氢处理则涉及一个液相和一个气相。最后，该选择性氢解方法不改变烃馏分的主组分。

本方法中的另一步骤是氧化步骤，在该步骤中，硫醇由烃馏分与氧化催化剂接触被氧化成二硫化物。氢解步骤和氧化步骤可以任何次序进行，即氢解可以在氧化之前或之后进行。

尽管先有技术公开了加氢处理和选择性氢解，但是没有先有技术提到过将氢解步骤与氧化步骤结合用于对含有叔硫醇的酸性烃馏分脱硫。涉及选择性加氢的一篇文献是 U.S.P.No4897175。该′175 专利公开了一种为除去烃馏分中有色物质和有色物质母体的选择性加氢方法。然而，′175 专利既未预示也未建议其方法可用于氢解在酸性烃馏分中的

叔硫醇，也没有建议选择性氢解方法可与硫醇氧化步骤结合，用于酸性烃馏分的脱硫。

本发明一个广泛实施方案是对含叔硫醇和伯硫醇或仲硫醇的酸性烃馏分脱硫的方法，包括：

a）使含在酸性烃馏分中的硫醇与氢气，在液相，在氢解条件下和在选择氢解催化剂的存在下，进行反应一段足以使叔硫醇选择性氢解的时间；和

b）使酸性烃馏分内的硫醇与一种氧化剂，在能使硫醇有效氧化成二硫化物的氧化条件下，和在一种碱性组分和一种氧化剂存在下，进行反应。

步骤（a）和（b）能以任何次序进行，产生脱硫的烃馏分。

在另一实施例方案中，氧化步骤还可以在一种钒类化合物存在下进行。

本发明涉及含有叔硫醇和伯硫醇或仲硫醇的酸性烃馏分的脱硫方法。

用本法处理的烃馏分的类型通常具有沸程为40°—325℃的范围。这些馏分的具体例子有煤油、直馏汽油、直馏石脑油、重气油、喷射燃料、柴油燃料、裂解汽油和润滑油。

本方法的一个必要步骤是使酸性烃馏分与一种选择性氢解催化剂接触。选择性氢解催化剂的含义是它只氢解硫醇，特别是叔硫醇，而不对酸性烃馏分中的其它组分氢解或加氢。该种选择性氢解催化剂可以选自熟知的氢解催化剂。普通选择性氢解催化剂包括分解在一种多孔载体上的至少一种选自第VIII族金属、第VIB族金属或其混合物的金属。第VIII族金属是铁、钴、镍、钌、铑、钯、锇、铱和铂，而第VIB族金属是铬、钼和钨。优选的金属是包括钌、铂、铁、钯和镍，而镍是特别优选的。含有一种以上金属的优选催化剂是钴／钼、镍／钼和镍／钨。

分散所需金属的多孔载体可选自各种氧化铝、二氧化硅、碳、氧化铝／硅酸盐、天然和合成分子筛、合成和天然粘土、碱土金属氧化物，如CaO、MgO等，或它们的混合物，而其中以氧化铝、分子筛和粘土为优选。可以使用的粘土的实例有绿土、膨润土、蛭石、硅镁土、高岭土、蒙脱土、水辉石、绿泥石和贝得石。其中，优选的粘土是硅镁土、膨润土、高岭土和蒙脱土。可以使用的分子筛的实例有Y沸石、发光沸石、L沸石和ZSM-5沸石。优选的载体是氧化铝和粘土的混合物，而以氧化铝和硅镁土的混合物特别优选。若选用氧化铝／粘土混合物，其中粘土的优选量为2-60重量%。多孔载体应有的表面积为3-1200平方米／克，最好为约100-1000平方米／克，应有的孔体积为0.1-1.5立方厘米／克，最好为0.3-1.0立方厘米／克。多孔载体可以形成任何使金属与烃馏分接触的形状，如丸片状、球形、挤出条形、不规则形颗粒等。

所述的金属可以任何本领域熟知的方式分散于多孔载体之上，如以一种金属化合物的溶液浸渍等。该溶液可以是一种水溶液，或用有机溶剂形成的溶液，但优选前者。可以用于分散所需金属的金属化合物的实例是氯铂酸、氯铂酸铵、羟基二亚硫酸铂（II）酸(hydroxy disulfite platinum(II)acid)、溴铂酸、四氯化铂水合物、二硝基二氨基铂、四硝基铂酸钠、四氢化钌、钌亚硝酰氯、六氯钌酸、六氨氯化钌、氯化铁、硝酸铁、硫酸钯、乙酸钯、氯钯酸、氯化钯、硝酸钯、二氨氢氧化钯、四氨氯化钯、氯化镍、硝酸镍、乙酸镍、硫酸镍、氯化钴、硝酸钴、乙酸钴、三氢化铑、六氨氯化铑、碳酰氯化铑、硝酸铑、六氯铱（IV）酸、六氯铱（III）酸、六氯铱（III）酸铵、水合六氯铱（IV）酸铵，四氯二氯铱（III）酸氢、三氯化锇、钼酸、钨酸、铬酸、钼酸镍、钨酸镍和钼酸钴。

这种金属化合物可以本领域熟知技术浸渍到载体上，如将载体浸入金属化合物的溶液中或将溶液喷撒到载体上。一种优选的制法涉及使用蒸汽夹套的转动干燥器。载体被浸入该干燥器内的浸渍溶液中，通过干燥器转动使载体在其中翻滚。将蒸汽通入干燥器的夹套，使与翻滚载体接触的溶液加速蒸发。不管这种浸渍如何进行，浸渍了的载体需干燥，再在200-50℃温度、在氮气／10%蒸汽中加热1—3小时。

分散在载体上的金属的量可在较大范围内变化，但通常为占载体重量的0.01-20.0%，以实现处理。尤其是当所用金属是铂或钌时，其存在量可方便地选自0.1—5重量%。若金属为镍，优选的浓度为0.5-15重量%。最后，若有一种以上金属时，金属总浓度为0.1—40重量%。若需用两种金属，一种为第VIII族，另一种为第VIB族金属，第VIII族与第VIB族金属的比的范围为

0.01-1.0.

一种特别优选的选择性氢解催化剂是分解在多孔载体上的第 VIII 族金属的硫化物．这种硫化物的金属催化剂可以本领域许多熟知的方法制备．例如，在金属已分散在载体上以后，可以将得到的催化剂与含硫的化合物，如硫化氢、二硫化碳、硫醇、各种二硫化物等接触，使之变成其硫化物．催化剂变成其硫化物的条件包括温度为 20°—200℃，压力从大气压（101KPa）至 1482KPa (200psig)．这种变成硫化物的过程可以间歇方式或以连续方式进行，而以连续方式为佳．催化剂变硫化物的一种方法是将催化剂置于一反应器内，在上述温度、压力和气体时空速为 500-5000 小时$^{-1}$的条件下，向催化剂上方通入一种气流．气流含 0.1—3%的硫化氢，其余则由氮、氢、天然气、甲烷、二氧化碳或其混合物组成．沉积到金属催化剂上的总硫量可以作较大改变，但可方便地选自约 0.001—约 5 重量%，最好为约 0.01—约 2 重量% (以催化剂计)．沉积在催化剂上的硫量由分散在催化剂上金属的量所决定，因为硫只使金属表面变成硫化物．因此，载体上金属含量较高，则需要较高的硫含量．

使催化剂变硫化物的另一方法是在氢解过程中在原位加硫．该方法涉及在与催化剂接触之前，向烃馏分中加入上述的一种含硫化合物．加入方法可断续也可连续进行．当连续进行时，含硫化合物的浓度应为 1-50 重量 ppm（按硫为基准），最好为 5-25 重量 ppm，当断续进行加入含硫化合物时，含硫化物浓度应为 100-5000 重量 ppm，最好为 500-2500 重量 ppm．应当指出，在酸性烃馏分中存在的硫醇能使催化剂变为硫化物．

在氢气存在下，使烃馏分与选择性氢解催化剂接触．该氢气主要与叔硫醇反应，使之氢解为硫化氢和烃类．含在酸性烃中的硫醇是伯硫醇和／或仲硫醇和叔硫醇．所用的反应条件是氢解叔硫醇而没有氢解多少伯硫醇和仲硫醇．此外，因为氢解条件很温和，所以芳族组分基本上不受影响．

发生选择性氢解的条件如下．首先，需要使烃馏分与催化剂在氢气和升高的温度下接触．为方便计，温度范围选 25°—300℃，优选 35°—220℃．该方法可在大气压下进行，尽管高于大气压的压力是优选的．因此，可使用的压力范围为 110- 13788KPa (16- 2000psi) ，优选 689-6894KPa (100-1000psi)．最后，加到烃馏分中的氢气量可根据总硫醇含量变化，范围为 0.1—10 摩尔%，优选 0.25—2 摩尔%．在该方法所述条件下，加入烃馏分中的少量氢基本上，有时是完全溶解在烃馏分中．

该方法可以连续方式或间歇方式操作．若用连续方式，为提供足够时间给氢气和未饱和烃接触，应使用 0.1—40 小时$^{-1}$的液体时空速 (LHSV)，优选 0.5—20 小时$^{-1}$．若用间易方式操作，烃馏分、催化剂和氢气应当接触 0.1-25 小时．

应当强调，本方法是在烃馏分基本上处于液相下进行的．因此，只应用足以使氢气基本上溶入烃馏分并保持烃馏分在液相的压力．这是与常规的加氢处理不同的，在后者，氢气基本上处于气相．

在本脱硫方法中另一个必需步骤是氧化步骤，伯硫醇和仲硫醇被氧化为二硫化物．通常，该步骤涉及在硫醇氧化的条件下，在一种氧化剂存在下，酸性烃组分与一种氧化催化剂、一种碱性组分和一种[illegible]化合物接触．

所应用的氧化催化剂是一种分散在吸附剂载体上的金属螯合物．本发明实践中可使用的吸附剂载体可以是通常用作催化剂载体或载体材料的任何熟知的吸附剂材料．优选的吸附剂材料包括由木头、泥炭、褐煤、坚果外壳、骨头和其它含碳物质的破坏性蒸馏产生的各种活性炭，其中优选的是已经热处理或化学处理或这两种处理而形成一种增加了吸附剂容量的高多孔粒状结构，通常被称为活性炭．所述吸附剂材料也包括天然存在的粘土和硅酸盐，如硅藻土、漂白土、活性白土、长石、蒙脱土、多水高岭土、高岭土等，以及天然或合成的耐火无机氧化物，如氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钍、氧化硼等，或其结合，如氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化锆、氧化铝-氧化锆等．选择任何具体的固体吸附剂材料是根据使用条件下的稳定性．例如，在处理酸性石油馏出液时，吸附剂载体在碱性反应条件下，在处理区，应是不溶于烃馏分或于烃馏分是惰性的．木炭，特别是活性炭是优选的，因为它对金属螯合物的容量大，而且它在处理条件下的稳定性好．

本发明中所用的另一必需的氧化催化剂组分是一种金属螯合物，它分散在吸附载体表面，本发明实践中用的金属螯合物可以是本领域中已知的任何

金属螯合物，只要它能对含在酸性石油馏出液中的硫醇的氧化成二硫化物或多硫化物起催化作用．这类金属螯合物包括美国专利3980582号中所述的四吡啶并紫菜嗪的金属化合物，如四吡啶并紫菜嗪钴、卟啉和美国专利2966453号中所述的金属卟啉催化剂，如四苯基卟啉磺酸钴、美国专利3252892号所述的类可啉，如可啉磺酸钴、美国专利2918426号所述的有机金属螯合物催化剂，如一种氨基苯酚和一种第VIII族金属的缩合产物、美国专利4290913号所述的金属酞菁类．金属酞菁类是优选的金属螯合物类．所有上述美国专利在此引为参考．

可用来催化硫醇氧化的金属酞菁一般包括酞菁镁、酞菁钛、酞菁铪、酞菁钒、酞菁钽、酞菁钼、酞菁锰、酞菁铁、酞菁钴、酞菁铂、酞菁钯、酞菁铜、酞菁银、酞菁锌、酞菁锡等等．特别优选酞菁钴和酞菁钒．环取代金属酞菁一般优选于无取代金属酞菁，而以酞菁的金属磺酸盐特别优选，如酞菁单磺酸钴、酞菁二磺酸钴．这些磺酸衍生物可用例如使钴、钒或其它金属与发烟硫酸反应等方法制备．尽管优选该磺酸衍生物，但应当理解，其它衍生物，特别是羧酸衍生物也可应用．该羧酸衍生物类容易由三氯乙酸与金属酞菁反应而制备．金属螯合物，如金属酞菁的浓度可以在0.1—2000wppm（重量ppm）之间变化，优选50—800wppm．

催化剂的一个加或不加组分是一种鎓化合物．这种鎓化合物是一种离子型化合物，其中带正电荷（阳离子）的原子是一种非碳的非金属元素，它不与氢相连．本发明中可用的鎓化合物类是选自季铵、磷鎓、砷鎓、锑鎓、氧鎓和硫 化合物，即阳离子原子分别是氮、磷、砷、锑、氧和硫．表1列出这些 化合物以及阳离子元素的通式．鎓化合物的应用在美国专利4897180号中有叙述，在此引作参考．

表 1化合物名称和通式

通式*	名称	阳离子元素
R_4N^+	季铵	氮
R_4P^+	磷鎓	磷
R_4As^+	砷鎓	砷
R_4Sb^+	锑鎓	锑
R_3O^+	氧鎓	氧
R_3S^+	硫鎓	硫

* R是一种烃基．

根据本发明的实践，所需的鎓化合物的通式为

$[R'R''R_yM]^+X^-$

其中R是含最高达20个碳原子的烃基，它选自烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基，R′是含5—20个碳原子的直链烷基，R″是一个选自芳基、烷芳基和芳烷基的烃基；M是氮、磷、砷、锑、氧或硫；以及X是选自卤化物、氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐和酒石酸盐的阴离子，当M是氧或硫时Y是1，而当M是磷、砷、锑或氮时y是2．

可用于本发明实践的鎓化合物的实例如下，但列举这些化合物并非为了限制本发明的范围：氯化苄基二甲基癸基鏻、氯化苄基二乙基十二烷基鏻、氯化苯二甲基癸基鏻、氯化三甲基十二烷基鏻、氯化萘二丙基六癸基鏻、氯化苄二丁基癸基鏻、氢氧化苄二甲基六癸基鏻、氢氧化三甲基十二烷基鏻、氢氧化萘二甲基六癸基鏻、氯化三丁基六癸基鏻、氯化苄甲基六癸基鏻、氯化苄乙基十二烷基鏻、氢氧化萘丙基癸基鏻、氯化二丁基十二烷基鏻、氯化苯甲基十二烷基鏻、氯化二丙基六癸基鏻、氯化二丁基六癸基鏻、氯化苯甲基六癸基锍、氯化二乙基十二烷基锍、氢氧化萘丙基六癸基锍、氯化苄丁基十二烷基锍、氯化苯甲基六癸基锍、氯化二甲基六癸基锍、氢氧化苄丁基十二烷基锍、氯化苄二乙基十二烷基锑、氯化苄二乙基锑、氯化三甲基十二烷基锑、氯化苄二丁基癸基锑、氯化苄二丁基癸基锑、氯化三丁基六癸基锑、氯化三丁基六癸基锑、氢氧化萘丙基癸基锑、氢氧化萘丙基癸基锑、氯化苄甲基六癸基锑、氯化苄甲基六癸基锑、氢氧化苄丁基十二烷基锑、氢氧化苄丁基十二烷基锑、氢氧化苄二甲基十二烷基铵、氢氧化苄二甲基四癸基铵、氢氧化苄二甲基六癸基铵、氢氧化苄二甲基十八基铵、氢氧化二甲基环已基辛基铵、氯氧化二乙基环已基辛基铵、氢氧化二丙基环已基辛基铵、氢氧化二甲基环已基癸基铵、氢氧化二乙基环已基癸基铵、氢氧化二丙基环已基癸基铵、氢氧化二甲基环已基十二烷基铵、氢氧化二乙基环已基十二烷基铵、氢氧化二丙基环已基十二烷基铵、氢氧化二甲基环已基四癸基铵、氢氧化二乙基环已基四癸基铵、氢氧化二丙基环已基四癸基铵、氢氧化二甲基环已基十六基铵、氢氧化二乙基环已基十六基铵、

氢氧化二丙基环已基十六基铵、氢氧化二甲基环已基十八基铵、氢氧化二乙基环已基十八基铵、氢氧化二丙基环已基十八基铵，以及相应的氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硫酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐和酒石酸盐化合物.

金属螯合物组分和加或不加的[illegible]化合物可以任何常规的或方便的方式分散到吸附剂载体上. 这些组分可以从普通水溶液、醇溶液和/或它们的分散液同时或分别分散到载体上，或用任何所需的顺序分散到载体上. 这种分散过程可用任种常规技术进行，由此，球形、片形、丸片形、粒形或其它颗粒形，均匀或不规则大小或形状的载体被浸渍、悬浮、蘸入一次或多次，或用其它方法浸入水溶液、醇溶液和/或分散液，使一定量碱金属氢氧化物，[illegible]化合物和金属螯合物组分分散到载体上. 典型地，[illegible]化合物存在的浓度为复合物重量的 0.1—10%. 通常，可以吸附在固体吸附剂载体上并仍形成稳定的催化复合物的金属酞菁的量，最高可达 25 重量% (按复合物计). 在占复合物重量 0.1—10%的范围内，较少的量通常可形成一种合适的活性催化复合物.

本发明氧化步骤的另一特点是烃馏分与含一种碱性组分和加或不加的一种 化合物 (如上所述的) 接触. 该碱性组分是一种碱金属氢氧化物、氢氧化铵或其混合物. 优选的碱金属氢氧化物是氢氧化钠和氢氧化钾. 氢氧化铵的使用已公开于美国专利 4908122 和 4913802 号，在此引入作为参考. 优选使用氢氧化铵为碱性组分. 该碱性组分的浓度可从 0.1—20 重量%范围内较大变化. 虽然硫醇的氧化可用一碱性组分和一种金属螯合物催化剂进行，但是优选在碱溶液中存在一种[illegible]化合物. [illegible]化合物的量可在 0.01—50 重量%范围内较大变化. 水溶液中还可含有一种加溶剂，以促进硫醇的溶解，加溶剂可为醇类，特别是甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇等. 若应用，加溶剂最好是甲醇，含量为 2—10 体积%较合适.

可被应用于本发明的氧化条件是先有技术中已公开的那些. 典型地，烃馏分与固定床形式的氧化催化剂接触. 该方法通常在室温下进行，虽然高达约 105℃ 的较高温度也合用. 操作压力为 16—895KPa 或更高，但大气压或大气压附近也合适. 相当于 0.5—10hr 或更高的 LHSV 的接触时间能有效地使烃馏分中所含硫醇达到所需的还原，最佳接触时间取决于处理区的大小，其中所含催化剂的量和被处理的馏分的特征.

该氧化步骤是在氧化剂存在下进行的，优选空气，但氧气或其它含氧气体也可应用. 在固定床操作中，酸性烃馏分可从催化剂复合物的上方或下方通过. 酸性烃馏分可含有足量的待输入的空气，但通常所加的空气是与馏分混合. 并同时与其通入处理区. 在某些场合，使空气分开通入氧化区并与分开通入的烃馏分逆流进入是有利的. 进行氧化步骤的具体安排的实例可见美国专利 4490246 和 4753722 号，在此引入作为参考.

除了将金属螯合物分散在固体载体上外，金属螯合物也可溶于含有碱组分的水溶液中. 当金属螯合物溶于该水溶液中，氧化步骤最好作为液-液步骤进行. 若使用液-液步骤，则上述的加或不加的[illegible]化合物也可使用，以增加活性和/或耐用性.

进行液-液氧化步骤的方法在本领域中是熟知的，可以间歇或连续方式进行. 在间歇方式中，酸性烃组分被引入含有金属螯合物、碱组分和加或不加的[illegible]化合物的水溶液的反应区. 空气被引入其中并通过之. 反应区最好装有合适的搅拌器，或其它混合设备以获得密切的混合. 在一种连续的方式中，含有金属螯合物、碱组分和加或不加的[illegible]化合物的水溶液，在连续空气流的存在下，与烃馏分成逆流或顺流通过. 在混合方式中，反应区含有水溶液、金属螯合物、碱组分和加或不加的[illegible]化合物，烃馏分和空气连续通过反应区，并一般从反应区的上方移出. 用于进行液-液过程的装置的具体实例可见美国专利 4019869，4201626，4491565 和 4753722 号，在此引入作参考.

氢解和氧化步骤可以以任何次序进行. 因此，酸性烃馏分可以流入氢解区对叔醇进行选择性氢解，然后，部分氢解了的烃馏分流入氧化区，其余的硫醇，即伯硫醇和仲硫醇被氧化而得到脱硫产品. 这些步骤也可以相反的步骤进行. 即酸性烃馏分流入氧化区，伯硫醇和仲硫醇 (和一些叔硫醇) 如上述地被氧化，然后部分脱硫的烃组分流入氢解区，选择性地氢解叔硫醇. 虽然这两个步骤可以任何次序进行，但优选先进行选择性氢解，接着氧化的步骤.

实施例 1

一种含有 413ppm 硫醇硫、不含硫化氢和 APHA 为 110 的煤油以如下几种方式处理．首先，反应器准备如下述步骤连续处理煤油．将煤油和氢气通入物料加料器．加料器上的氢压为 655KPa（80psig）该压力容许部分氢气（约占煤油物料的 0.22 摩尔%）溶解于煤油中．将含氢气的煤油加入含 10 毫升催化剂的反应器（在 793KPa（100psig）压力下）．反应器温度升至 190℃，煤油一部分时间以 3 小时$^{-1}$ 的 LHSV，另一部分时间以 12 小时$^{-1}$ 的 LHSV 从催化剂上方向下流动．

催化剂的组成为载体和分散其上的 10 重量% 的镍，载体是氧化铝（得自 Catapal）和硅镁土粘土（两者之比为 85∶15）．催化剂的制备法是将 35–100 目（0.149–0.5mm）粒度的 50 克氧化铝／粘土载体放入一个旋转蒸发器，向该载体中加入含足量镍的硝酸镍水溶液，使产生载体重量 10% 的镍．

浸渍了的载体首先在旋转蒸发器旋转 15 分钟．此后，用蒸汽将此蒸发器加热 2 小时．然后，浸渍的载体在烘箱内干燥 2 小时，再在氮气氛下加热至 400℃，在 10% 蒸汽／氮气存在下保持 1 小时，在无蒸汽存在下保持 30 分钟，然后在氮气中冷却至室温．在催化剂煅烧以后，以间歇过程将其转化为其硫化物，其方法是将催化剂放入容器，容器中充以 10% N_2S／90% N_2 混合物．将容器密闭，让混合物在室温下平衡 4–5 小时．催化剂分析表明它含 0.2 重量% 的硫．

将上述处理得到的产物分成两个相等部分．一部分在 LHSV 为 3.0 小时$^{-1}$，压力 1758KPa (240psig)，温度 210℃ 的条件下，第二次通过氢解反应器被处理．从一次和二次通过氢解反应器得到产物的性质列于下表 2.

表 2　新鲜的与氢解的煤油的比较

参数	新鲜物料	一次氢解产物	二次氢解产物
RSH–S,wppm	413	426	165
HS–S,wppm	无	14	145
APHA.Color*	110	57	3

* APHA 颜色标度是从以无色物质为 0 开始．因此优选 APHA 数字小的物质．

数据表明，一次氢解处理后煤油中硫醇和硫化氢硫的浓度是高于新鲜物料的．这可能是一些非硫醇化合物，如二硫化物和硫醚转化为硫醇和硫化氢．然而，可以看到，两次氢解处理以后硫醇水平明显下降，并产生相当多硫化氢．也已看到选择性氢解改进了煤油的颜色．

现在，将新鲜的、一次氢解和二次氢解的煤油与硫醇氧化催化剂以如下方式接触进行处理．催化剂被置于一反应器内，煤油以 10 小时$^{-1}$ 的 LHSV 向下流过催化剂．向此物料中，加入 800wppm 氨和 20wppm 氢氧化烷基二甲基苄基铵的水溶液（两种浓度基于煤油）．其中的烷基部分是十二碳至十六碳直链烷烃的混合物．进行该过程的温度是 38℃，压力 795KPa（100psig），氧气（以空气加入）浓度为化学计量值的 2 倍．然而，二次氢解的煤油需化学计量需要量 9 倍的氧浓度才能保证所有硫化氢的氧化．

上述过程中用的催化剂是碳载体上的钴酞菁 (CoPC)．该催化剂的制备方法是向颗粒活性炭上同时浸渍上钴酞菁磺酸盐和氯化季铵（其烷基部分如上所述）．浸渍是用该两种化学试剂的水溶液在带蒸汽夹套的玻璃旋转浸渍器内进行的．活性炭和水溶液在室温下被旋转 1 小时，然后通蒸汽蒸发水份．所用试剂的量经计算为每 100 毫升载体 0.15 克 CoPC 和 4.5 克氯化季铵．

每种煤油物料流经该反应器共 85 小时．操作 84 小时后产物性质见表 3 所列．

表 3　选择性氢解对硫醇的影响

参数	新鲜料	一次氢解	二次氢解
起始硫醇浓度(wppm)	413	426	165
氧化后硫醇浓度*(wppm)	162	110	55
硫醇转化率(%)	60.8	74.2	66.7
总硫醇转化率(氢解+氧化)(%)	–	73.4	86.7
APHA 颜色*	220	112	5

* 操作开始 84 小时后进行的分析

表 3 列出的数据表明，经将新鲜物料氧化后的硫醇浓度（162ppm）与一次氢解再氧化后的硫醇

浓度（110ppm）和二次氢解再氧化后的硫醇浓度（55ppm）相比较证实氢解后剩余的硫醇是更容易氧化的．最后，氧化处理后煤油的颜色是以先进行物料的氢解为好．

实施例 2

另一系列实验是用含 737ppm 硫醇、不含硫化氢、APHA 为 15 的煤油进行的．该煤油如实例 1 那样先进行氢解，只是 LHSV 为 3 小时$^{-1}$，氢气压力为 1758KPa（240psig），温度为 210℃．氢解产物使用实例 1 的步骤进行硫醇的氧化处理，只是使用化学计量值的 1.5 倍的氧气．氧化处理之前，氢解产物先流过 4A 分子筛床，以除去氢解产生的硫化氢．新鲜煤油物料的样品也进行了上述的氧化处理，除了 LHSV 是 0.5 小时$^{-1}$ 而不是 1.0 小时$^{-1}$ 之外．这些煤油的性质列于表 4．（表 4 见文后）

数据清楚表明，氢解与氧化步骤相结合可使煤油脱硫，而单独的氧化步骤得到的产物仍含有相当量的硫醇．氢解步骤可使氧化步骤以后产物煤油的颜色退化达到最大．

实施例 3

实例 2 中所用的第 2 份新鲜煤油物料样品如实例 2 那样被氢解．经 4A 分子筛处理除去硫化氢以后，煤油含有 194wppm 的硫醇硫．再将此产物用与实例 1 相同的反应器和实例 1 所用的新鲜催化剂样品，进行硫醇的氧化处理．氧化温度为 38℃，压力为 793KPa（100psig），LHSV 为 1.0 小时$^{-1}$．其它参数是变化的，实验结果列于表 5．

表 5 对于一种氢解煤油物料氧化条件对硫醇的转化的影响

硫醇浓度(wppm)	NH_3(wppm)	O_2*	Quat**(wppm)
145	400	–	40
0	400	1.5	40
0	100	1.5	40
3	100	1.0	40
72	100	–	40

* 作为化学计量值的倍数的加氧量

** 所用的氯化季铵盐是与实例 2 的相同

这些数据清楚表明，氢解煤油的脱硫可以低的氨浓度和氧浓度获得．

实施例 4

含有 581ppm 硫醇硫和 APHA 色度为 43 的第 3 份煤油在 210℃、LHSV 为 3.0 小时$^{-1}$、压力为 1758KPa（240psig）及使用实例 1 的催化剂的条件下进行氢解．产物流过 4A 分子筛，给出含 391wppm 硫醇硫的煤油．

氢解的煤油用和例 1 相同的氧化催化剂在下列条件下处理：NH_3＝50wppm；氯化季铵（同实例 1）＝40wppm；O_2＝化学计量值的 1.0 倍；温度＝38℃；压力＝793KPa（100psig）．从该处理得到的产物含有硫醇硫浓度 3wppm．

本实验表明的是，即使氢解后硫醇浓度减少不如前面的实验中减少的那么多，但在氧化处理后仍能获得有效的脱硫．

实施例 5

在与实例 2 相似的条件下，将实例 2 所用的一批新鲜煤油物料首先氢解．获得 2 种产物：产物 X，它含有 170ppm 硫醇，产物 Y，它含有 75ppm 的硫醇．

将新鲜物料和氢解产物 X 和 Y 处理，使硫醇氧化，步骤如下．每个样品置于有搅拌的反应器，该反应器由一圆筒形容器组成，其尺寸为直径 90mm（3.5in）、高 152.4mm（6in），内装 4 个与侧壁成 90° 角的挡板．空气驱动电机用于驱动位于装置中心的叶片搅拌器．当转动时，搅拌器叶片在距挡板 1/2″ 处通过．这种结构可使混合极为有效均匀．

向上述装置中加入 300ml 待处理煤油，50ml8 重量% 的氢氧化钠水溶液和 0.05 克四磺酸钴酞菁．周期地取出样品并分析硫醇硫．这些实验结果列于表 6．

表 6 煤油的氢解和液／液处理

时间	硫醇浓度(wppm)		
(分)	未处理时	样品 X	样品 Y
0	737	170	75
2	280	55	40
6	190	51	35
13	160	42	35
28	110	30	20
53	70	20	5

上表结果表明，未氢解的煤油物料在使用液／液处理时是未达充分脱硫的，但两个氢解的样品是脱硫的．

表 4　氢解对硫醇氧化的影响

煤油状况	硫醇浓度(wppm)	APHA 色度
新鲜物料	737	15
一次氢解	159	0
新鲜物料,再进行氧化处理(1)	24	700
一次氢解,再进行氧化处理	0	105
新鲜物料,再进行氧化处理(2)	24	700
一次氢解,再进行氧化处理	0	105

(1)开始氧化 24 小时后的结果分析

(2)开始氧化 84 小时后的结果分析