



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93116784.1

[45]授权公告日 1998年7月29日

[11] 授权公告号 CN 1039311C

[22]申请日 93.8.26 [24]颁证日 98.5.13

[21]申请号 93116784.1

[30]优先权

[32]92.8.27 [33]US[31]935,807

[73]专利权人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马

[72]发明人 A·D·伊斯特曼

R·B·埃德里吉 R·G·阿勃特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 任宗华

[56]参考文献

EP184375

US3975164

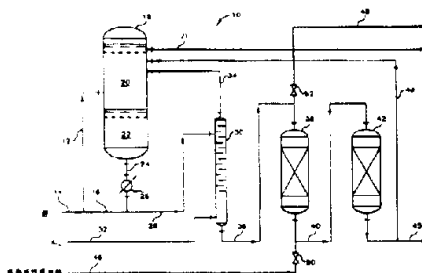
审查员 42 09

权利要求书 5 页 说明书 29 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 处理含砷混合物的方法

[57]摘要

公开了一种新的工艺过程，它利用一种可逆碱为接触物质，来清除在由砷组分和卤化氢成分组成的混合物中含有的一部分污染量的 ASO，得到一个处理过的含砷混合物，处理过的含砷混合物可通过与一种吸附材料接触而作进一步的处理。



权 利 要 求 书

1. 一种处理含砒混合物的方法，它包括将含有砒组分和酸溶性油的含砒混合物与一种可逆碱在适合于从该含砒混合物中除去至少一部分酸溶性油成分的条件下接触，得到处理过的含砒混合物，其中，上述可逆碱选自聚-(2-乙烯基吡啶)，聚-(4-乙烯基吡啶)和它们的混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中上述含砒混合物中的砒组分是四氢噻吩砒。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中在上述含砒混合物中ASO的含量不高于砒组分的20%(重量)。

4. 根据权利要求3所述方法，其中接触压力在约0.05到3兆帕(绝对压力)的范围内，接触温度在-17.8-204.5°C之间。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中上述处理过的含砒混合物包含低于2%(重量)浓度的酸溶性油。

6. 一种处理含砒混合物的方法，它包括将含有砒组分、卤化氢组分和酸溶性油的含砒混合物与一种可逆碱在适合于清除该含砒混合物中至少一部分酸溶性油成分的条件下接触以得到一种处理过的含砒混合物，其中该可逆碱选自自由聚-(2-乙烯基吡啶)、聚-(4-乙烯基吡啶)、及它们的混合物组成的组。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中所述含砒混合物的砒组分是四氢噻吩砒，该含砒混合物中的卤化氢成分是氟化氢。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中在所述含砒混合物中所含卤化氢成分低于卤化氢和砒组分总重的10%,而含砒混合物中酸溶性油量则不高于卤化氢和砒组分总重的20%。

9. 根据权利要求8所述方法,其中,处理过的含砒混合物中,卤化氢的浓度低于0.2%(重量)。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,接触压力从0.5到3兆帕(绝对压力),接触温度从-17.8—204.5°C。

11. 根据权利要求6所述的方法,包括将含砒混合物与一种可逆碱在适合于从该含砒混合物中除去至少一部分所述污染量的酸溶性油和除去至少一部分HF的条件下接触,以得到处理过的含砒混合物,该处理过的含砒混合物含有上述污染量酸溶性油的残留部分和已降低了浓度的HF。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中还包括:将所述处理过的含砒混合物与碳接触,以清除大部分上述污染量的ASO的残留部分,得到基本不含ASO的含砒混合物。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,在所述含砒混合物中,HF成分低于HF和四氢噻吩砒总重的10%,而含砒混合物中所述污染量的酸溶性油不高于HF和四氢噻吩砒总重的20%。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述处理的含砒混合物含有低于0.2%(重量)的已降低了浓度的HF。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,上述基本不含ASO的含砒混合物中ASO的浓度低于2%(重量)。

16. 一种处理含砒混合物的方法,包括将由砒组分、卤代氢成分和酸溶性油组成的含砒混合物与可逆碱在适合于从上述含砒

混合物中至少除去一部分该混合物所含有卤化氢成分的条件下接触，得到中和了的含砷混合物。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中还包括：使上述可逆碱在一定条件下用一种溶剂处理，以使该可逆碱在权利要求 16 的接触步骤期间吸附的酸溶性油至少有一部分被该溶剂除去。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中上述溶剂是一种有机溶剂，选自由醇、脂肪烃、卤代烷、胺、芳香烃、酯、二醇、二醇醚、芳族卤化物和它们二种或多种的混合物组成的组。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中还包括：将上述可逆碱在汽提条件下用一种汽提流体处理，以便再生该可逆碱。

20. 根据权利要求 19 所述的方法，其中，权利要求 19 的处理工序的汽提条件包括，汽提温度为 37.8—315.6°C 汽提压力为 0.01—14 兆帕。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其中，上述汽提流体选自由惰性气体，蒸汽和汽态烃组成的组。

22. 根据权利要求 1 所述的方法，其中还包括，在合适的条件下将上述可逆碱用一种溶剂处理，以便于在权利要求 1 中所述的接触工序期间吸附于该可逆碱之上的至少一部分酸溶性油被该溶剂除去。

23. 根据权利要求 18 所述的方法，其中，上述溶剂是一种有机溶剂，选自由醇、脂肪烃、卤代烷、胺、芳香烃、酯、二醇、二醇醚、芳族卤化物及它们二种或多种的混合物组成的组。

24. 根据权利要求 6 所述的方法，其中还包括，将上述可逆碱在合适的条件下用一种溶剂处理，以便该可逆碱在权利要求 6

的接触工序期间所吸附的酸溶性油至少有一部分可由该溶剂除去。

25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其中, 上述溶剂是一种有机溶剂, 它选自由醇、脂肪烃、卤代烷、胺、芳香烃、酯、二醇、二醇醚、芳族卤化物和它们中二个或多个的混合物组成的组。

26. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中还包括, 将上述可逆碱在汽提条件下用一种汽提流体处理, 以便再生该可逆碱。

27. 根据权利要求 26 所述的方法, 其中, 权利要求 26 所述的处理工序的汽提条件包括, 汽提温度从 37.8 到 315.6°C, 汽提压力从 0.01 兆帕到 14 兆帕。

28. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中上述汽提流体选自由惰性气体, 水蒸汽及汽态烃组成的组。

29. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中还包括, 在适当条件下将上述可逆碱用一种溶剂处理, 以便于权利要求 11 所述的接触工序期间由该可逆碱吸附的至少一部分酸溶性油可通过该溶剂除去。

30. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中, 上述溶剂是一种有机溶剂, 选自由醇、脂肪烃、卤代烷、胺、芳香烃、酯、二醇、二醇醚、芳族卤化物及它们中二个或二个以上的混合物组成的组。

31. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中还包括, 在汽提条件下将上述可逆碱用一种汽提流体处理, 以便使可逆碱再生。

32. 根据权利要求 31 所述的方法, 其中, 权利要求 31 所述的处理工序的汽提条件包括: 汽提温度在约为 37.8—315.6°C 范围内, 汽提压力在 0.01—14 兆帕范围内。

33. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中, 上述汽提流体选自由惰性气体, 水蒸汽和汽态烃组成的组。

说 明 书

处理含砷混合物的方法

本发明涉及在烃的转化工艺中使用的催化剂组合物的再生方法。更具体地说,本发明涉及一种含有一种砷化合物和一种卤化氢化合物的催化剂混合物的再生方法,该混合物用于烯烃被异链烷烃烷基化。

最近发现,含一种砷化合物和一种卤化氢化合物的混合物是一种用于将烯烃被异链烷烃烷基化以产生一种烷基化反应产物或烷基化物的有效的催化剂。此发现已经在几项专利申请中公开或/和提出要求。例如,Abbott 和 Randolph 等人 1992 年 5 月 1 日提出的申请 07/877,336 及 Abbott 等人 1992 年 5 月 1 日提出的申请 07/877338。烷基化反应产物通常含有带 7 个或 7 个以上碳原子的烃。由于其辛烷值高,作为汽车燃料,它是一个理想的汽油混合成分。

然而,在利用含砷组分和卤化氢组分的催化剂组合物的工艺生产出极优质的烷基化产品的同时,这一工艺也会出现副反应,即生成某些聚合反应副产品,例如那些被称之为酸溶性油者或称 ASO。这些聚合的反应副产物被叫做酸溶性油,是因为它们溶解于烷基化工艺中使用的催化剂,而且当烃类混合物与烷基化催化剂接触产生的

烷基化产品与烷基化催化剂分离时，它们仍然保留在催化剂相内。在连续地从烷基化产品中分离出催化剂相以利于在反应区重新使用的烷基化工艺中，ASO 会在催化剂内积累。若不除去 ASO，超过一定时间后，其浓度将升至不可接受的水平。在含有砒组分和卤化氢组分的烷基化催化剂中，含有低浓度的 ASO 据信是有利于烷基化工艺及其产品的。但是，烷基化催化剂中，较高浓度的 ASO，会对催化剂活性和最后的烷基化终产品产生不利的影晌。烷基化催化剂中，ASO 的浓度超过了某一可以接受的界限，将导致烷基化终产品中辛烷值的降低。因为烷基化辛烷含量随 ASO 浓度的逐步提高而逐渐降低。

常规的烷基化工艺使用氟化氢(HF)作为催化剂。与前述含砒组分和卤化氢组分的新催化剂相比，有一些已知的方法可用于在连续的烷基化工艺中从 HF 催化剂内排除 ASO。具体来说，用于烷基化工艺的 HF 催化剂，有足够的比例经过处理或再生；因此能以与烷基化催化剂中 ASO 累积速率近似的速率清除适量的 ASO。这可以通过将一部分 HF 催化剂经过汽提容器来完成。通过汽态烃(如异丁烷)将 HF 与 ASO 分开，HF 作为塔顶流的一部分从汽提容器中流出，而 ASO 则作为塔底流流出以待进一步处理。

虽然常规的烷基化催化剂再生技术可以圆满地完成常规的 HF 催化剂的再生，但常规方法不能用于再生含有砒组分的烷基化催化剂混合物。这是因为 ASO 的沸程与有些砒类化合物(例如四氢噻吩

砒)的沸点交叠。所以,在分离 HF 和 ASO 时使用的简单的蒸馏技术便不能有效地再生含砒的烷基化催化剂。此外,为了回收砒以作为烷基化方法的催化剂重新使用,也必须将砒和 ASO 分开。

因此,本发明的一个目的是提供一种再生烷基化催化剂的新方法。

本发明的另一个目的,是提供一种将 ASO 从含有砒组分的烷基化催化剂中除去的方法。

因而,本发明的方法涉及到利用一种含有砒组分的催化剂混合物使烯烃通过链烷烃烷基化。含有砒和 ASO 的含砒混合物在合适的条件下与一种可逆碱接触,至少从含砒混合物中除去一部分 ASO 组分,并产生一处理过的含砒混合物。

附图中:

图一是本发明方法的实施方案的图解示意图。

图二是一条表示在含砒混合物中,活性炭吸附其中 ASO 的能力与所含 HF 重量百分比的函数关系的曲线。

本发明其它目的和优点,将从以下的详细说明及所附权利要求中一目了然。

本发明的酸溶性油,在烷基化工艺中作为反应副产物产生,该工艺步骤包括将含有烯烃和异链烷烃的烃类混合物与一种含有、组成是或组成基本是卤化氢组分和砒组分的烷基化催化剂接触。在本说明书和权利要求书中所使用的“酸溶性油”或“ASO”这一术语,指的

是那些混合的聚合物，它们是卤酸催化的烃类反应产生的高度烯属油类。Miron 和 Lee 发表的题为“混合聚合物的分子结构”一文对某些类型的混合聚合物油作了广泛的说明和性能描述，该文载于 *Journal of Chemical and Engineering Data* 第八卷第一期，第 150—160 页。该文在此引用作为参考。ASO 的物理性质取决于所处理的具体的烃原料。烷基化过程中使用的催化剂、原料中的污染物（例如硫化氢，丁二烯，氧化物和其它化合物），以及烷基化反应条件。因此，当更狭义地定义这个术语时，ASO 是指那些在单烯烃与异链烷烃的催化反应中作为副产物生成的混合聚合物。该反应采用含有、组成是或组成基本是砒组分和卤化氢组分的催化剂混合物催化。用于催化反应的单烯烃以那些具有 3 到 5 个碳原子的单烯烃为好，异链烷烃以具有 4 到 6 个碳原子者为好；砒组分以四氢噻吩砒为好；卤化氢以氟化氢为好。

经过含砒烷基化催化剂催化的烃反应生成的 ASO 副产物通常还具有下列特性：以 15.6°C 的水作基准，比重范围约为 0.8~1.0；平均分子量范围约为 250—350；溴值范围约为 40—350。

催化剂组合物或催化剂混合物中的卤化氢成分可以选自氟化氢 (HF)，氯化氢 (HCl)，溴化氢 (HBr) 及由它们中的二个或二个以上成份所组成的混合物。然而，优先选用的卤代氢成分是氟化氢，它能以无水形式用于催化剂组合物中，但是一般来说，工艺中使用的氟化氢成分可以含少量水。在含有氟化氢和四氢噻吩砒的催化剂

组合物中，水的含量在任何情况下都不得大于包括水在内的氟化氢组分总重量的约 30%。氟化氢中水的含量低于总重量的约 10% 更好，最好是低于 7%。本发明所提及的催化剂组合物中的卤化氢成分，或更具体地指氟化氢成分时，这些术语可以理解为，卤化氢成分既可以指无水混合物，也可以指非无水混合物。这里提及的卤化氢成分中所含水的重量百分数，是指水的重量与水与卤化氢总重之比乘以 100，以便将比值换算成百分数。

本发明适用的砜，其通式为



这里，R 和 R' 是一价烷基或芳基取代基，均含 1—8 个碳原子。这类取代基的实例包括：二甲砜，二正丙砜，二苯砜，甲基乙基砜和其 SO₂ 基团与烃环成键的脂环族砜，在此种情况下，R 和 R' 共同形成一个优选含 3—12 个碳原子的支化或非支化的二价烷基。在后一种情况下，四亚甲基砜或四氢噻吩砜，3-甲基四氢噻吩砜和 2,4-二甲基四氢噻吩砜尤其合适，因为它们在本文所涉及的工艺条件下为液态，这是很有益处的。这些砜也可以有取代基，尤其是一个或多个卤原子取代基，例如氯甲基乙基砜。这些砜可以以混合物的形式方便地使用。

在产生 ASO 副产物的烷基化工艺中所使用的烷基化催化剂，可以含有、组成是或组成基本上是本文所描述的卤化氢组分和砜组分。ASO 副产物最好产生于这样一个烷基化工艺，即烃混合物与一

个以四氢噻吩砜为其砜组分，以氟化氢为其卤化氢组分的烷基化催化剂接触。在这种情况下，烷基化催化剂中含有四氢噻吩砜和氟化氢，只要烷基化催化剂中的氟化氢与四氢噻吩砜的重量比在约1:1到40:1的范围内，都可以获得满意的烷基化结果。更好的比例范围为2.3:1到19:1，最好是在3:1到9:1之间。

为了改善本发明的烷基化反应的选择性，产生出我们所希望的高度支化的具有7个或7个以上碳原子的脂族烃，需要在反应区内有大大超过化学计量的异链烷烃。本发明所设想的异链烷烃与烯烃的摩尔比范围从约2:1至25:1，此范围在约5:1到20:1更好，最好为范围是8:1到15:1。然而需要强调的是，以上列举的异链烷烃对烯烃的摩尔比范围是已经发现的工业实际操作范围，但是一般来说，在烷基化反应中，该比值越大，烷基化产品质量越好。

本发明所设想的其烷基化反应的温度范围在 -17.8°C — 65.6°C 之间。较低的温度有利于异链烷烃与烯烃的烷基化反应，而不利于与其竞争的烯烃付反应，例如聚合反应。然而总反应速度将随温度的降低而降低。温度在已给范围，优选设定在约 -1.1°C —约 54.4°C 之间的温度范围，为烯烃与异链烷烃以具有商业吸引力的反应速率烷基化提供了良好的选择性。但最佳烷基化温度应在 10 — 48.9°C 之间。

本发明所设想的反应压力的范围，从足以使反应物保留在液相中的压力到大约1.5兆帕。在烷基化反应温度下，烃反应物通常

可以是气体，因此，反应压力在约0.28兆帕。到约1.1兆帕为好。当所有反应物处于液态时，提高压力对烷基化反应没有显著影响。

在使用本发明所说的烷基化催化剂的情况下，烷基化反应区内烃反应物的接触时间，一般应足以使该烷基化区烯烃反应物基本上完全转化。接触时间范围在约0.05分钟到约60分钟为好。在本发明的烷基化工艺中，使用约2:1到约25:1的异链烷烃对烯烃的摩尔比范围，在此范围内，烷基化反应混合物含有约40—90%（体积）的催化剂相和占约60—10%（体积）的烃相，这样，烯烃与异链烷烃在反应区可以保持良好的接触，并且可以每小时每体积催化剂约0.1—200体积(v/v/hr)烯烃的空间速度范围达到烯烃基本上完全的转化。最佳的空间速度将取决于所用异链烷烃和烯烃反应物的类型。烷基化催化剂的具体组成以及烷基化反应条件。因此，优选的接触时间应足以提供约0.1—200(v/v/hr)范围的烯烃的空间速度，并使烷基化反应区的烯烃反应物能基本上完全转化。

烷基化工艺既可以是间歇式操作，也可以是连续式操作，但是从经济方面考虑，最好选用连续操作方式。已经证实，在烷基化工艺中，原料和催化剂之间的接触越紧密，得到的烷基化产品质量就越好。考虑到这些，当间歇式操作时，本工艺的特征在于采用了反应物和催化剂进行剧烈的机械搅拌或震荡的方法。

在连续操作方式中，反应物可以保持在足够的温度和压力下以

使它们大体上处于液态，然后通过分散装置不断被压入反应区。分散装置可以是射流，喷嘴，多孔套管等等。反应物随后与催化剂通过常规的混合装置，如机械搅拌器或涡流流动系统而混合。在足够时间后，产品就可以不断地从催化剂中分离出来，并从反应系统排出，同时，部分用过的催化剂则再循环到反应器内。部分催化剂可以如本文所述的那样使之连续再生或重新活化，也可用其它任何合适的处理方法，使其回到烷基化反应器。

本发明的一个实施方案包括一种从含砒混合物中除掉 ASO 的工艺，它包括将一种含有砒组分和 ASO 的含砒混合物与一种适于排除该含砒混合物中至少一部分 ASO 组分的接触材料相接触步骤，以产生一种经过处理的含砒混合物。本发明工艺中的含砒混合物也可以含有一种砒组分，一种卤化氢组分和 ASO。接触材料可以是本文描述过的材料，也可包括选自氧化铝、碳和它们的混合物的物料以及如本文详细说明过的优选的可逆碱。含砒混合物中优选的砒组分是四氢噻吩砒。

含砒混合物中所含 ASO 组分的量可不高于砒组分的约 20% 重量。ASO 浓度低于砒组分的约 15% 更好，最好是以低于 10% 的浓度存在。当含砒混合物中包含卤化氢成分时，其浓度将低于混合物重量的 10%。该重量百分比由卤化氢的重量与卤化氢和砒的重量之和的比值乘以 100 所得到的百分率得出。但是一般来说，卤化氢在含砒混合物中的浓度范围可以是约 0.1—10% (重量)。不过，该浓度范围

在约 0.1—7.5% 之间更好,最好是在 0.1—5.0% 之间。

本发明的一个重要方面(即使不说它是关键方面)是:含砷混合物与接触材料的接触造成至少除去了该含砷混合物中一部分卤化氢组分,从而得到经过处理的降低了卤化氢浓度的含砷混合物。但优选能有大量的卤化氢组分从处理过的含砷混合物中分离出去,从而使它在该混合物中的浓度低于 1.0%(重量),但其浓度低于约 0.2%(重量)则更好,最好是低于约 0.1%。

经过处理的含砷混合物中所含 ASO 浓度也可降低,一般是低于该混合物重量的约 5%。在已处理的含砷混合物中,ASO 浓度低于 2% 比较好,最好是低于 1%。

本发明方法的另一实施方案是设想通过除去混合物所含的至少一部分的 ASO,来解决与含砷烷基化催化剂混合物的再生有关的问题,该混合物含有砷组分、卤化氢组分和 ASO。当烷基化工艺连续重复使用它的催化剂时,就发生了 ASO 在含砷烷基化催化剂中的积累。在连续的烷基化工艺中,ASO 反应产物在催化剂内不断增加,如果不予排除,它会升至不可接受的浓度,从而对催化剂性能产生不利影响,并最终影响烷基化产品本身的质量。一般说来,保持含砷烷基化催化剂中 ASO 的浓度不高于催化剂重量的 20% 就合乎要求了。这里,ASO 的重量百分比是以不包括 ASO 组分的催化剂混合物的总重为基础的。在含砷烷基化催化剂中,ASO 的浓度低于约 15% 较好,最好是低于 10%。

尽管可能有一些工艺有利于维持含砷催化剂混合物中 ASO 的较低浓度,但据认为,ASO 浓度超过催化剂重量的 10%,就会对催化剂性能产生不利影响。因此,为了保证含砷烷基化催化剂混合物的催化活性。至少有一部分催化剂必须被处理,以除去其中所含的至少一部分的 ASO。为达此目的,需将含砷烷基化催化剂混合物先与一种接触材料,再与一种吸附材料相接触,以便从含砷烷基化催化剂混合物中除去至少一部分(最好是大部分)的 ASO 组分。

然而,必须注意到,在使得到的含砷混合物与接触材料接触之前,一般需要从含四氢噻吩砷的烷基化催化剂混合物中除去至少一部分(最好是大部分)的卤化氢组分,从而除去至少一部分 ASO 组分或除去至少一部分卤化氢组分,或两者均可至少部分被除去。因此含砷混合物将是已经除去至少一部分(最好是大部分)卤化氢组分的含砷烷基化催化剂混合物。任何合适的方法都可用来从含砷烷基化催化剂混合物中分离卤化氢组分,如石油接触脱气、蒸馏、萃取、汽提以及其它适用的分离方法。优选方法是以汽态异丁烷为汽提剂通过汽提方法把含砷烷基化催化剂混合物分成塔顶流和塔底流两部分,塔顶流含有含砷烷基化催化剂中主要部分的卤化氢,塔底流则为含砷混合物。

通常,含砷混合物中卤化氢组分的浓度低于混合物重量的约 10%,该重量百分比由卤化氢的重量与卤化氢和砷的重量之和的比值乘以 100 所产生的百分比来确定。但由于很难从混合物中除去全

部卤化氢，从商业实用的观点出发，卤化氢浓度的低限可接近于约0.1(重量)，但低于0.1%则更好。因此，含砷混合物中卤化氢的浓度范围大约为0.1%—10%(重量)。不过浓度范围为约0.1%—7.5%(重量)更好，最好在0.1%—5.0%之间。

如前所述，处理过的含砷混合物可以在第二个接触步骤，在适于除去所含的至少一部分ASO的条件下，进一步与一种吸附剂材料接触，该吸附剂最好是从碳，氧化铝和它们的混合物中选取。然而，已处理过的含砷混合物，最好是通过与吸附剂材料接触而除去其所含的大部分的ASO，从而得到ASO含量很小的含砷混合物，ASO浓度通常可低于该混合物重量的2%。ASO浓度低于1%(重量)更好，最好是低于0.1%。

一般来讲，本发明所设想使用的接触材料和吸附材料均可置于一个限定了接触区的容器内，含砷流体在此区既可与接触材料也可与吸附材料接触。但本发明并不限定使用限定了接触区的标准容器，可使用工艺中任何已知的合适方式使含砷液体与接触材料或吸附材料接触。

用于从处理过的含砷混合物中除去ASO的吸附材料，可以是任何能适当地或有效地除去此混合物中含有的至少一部分ASO成分的吸附材料。该吸附材料最好选自氧化铝、碳及它们的混合物。

碳吸附材料可以是任何适于象本发明所设想使用并适于选择性清除在已处理过的含砷混合物中包含的至少一部分ASO成分的活

性炭。这些活性炭吸附材料的特征在于：有很大的比表面积，其范围为约 300 平方米/克到 2500 平方米/克，这是用美国材料试验协会 (ASTM) 的标准测试方法 D3663—84，即名为“催化剂表面积的标准测试方法”测定的。本文在此引用 ASTM 的标准测试方法 D3663—84 供参考。活性炭吸附材料的进一步特征还在于其孔径范围从约 10 微米到 50 微米。这也是使用 ASTM 标准测试方法 D4284—88，即名为“汞侵入孔度计测定催化剂孔体积分布的标准测试方法”所描述的汞侵入孔度计的方法测定的。ASTM 的标准测试方法 D4284—88 在此引入供参考。一般来说，使用市售活性炭可以合乎要求。例如由 Calgon Carbon 公司生产和销售的商品名为 Calgon Filtrasorb 400 的产品就是一种适用的活性炭。

氧化铝吸附材料，可以是任何适于本发明所设想使用并适于选择性除去至少部分处理了的含砷混合物所含 ASO 组分，或适于用作一种除去含砷流体中至少一部分卤化氢组分的中和剂的氧化铝。例如，这种合适的氧化铝包括各种各样市售活性氧化铝和锻烧氧化铝。氧化铝材料的表面积范围一般为 150 平方米/克到 500 平方米/克，这是按 ASTM D3663—84 方法测定的。氧化铝材料的孔径范围在 25—125 微米之间，同样由 ASTM D4284—88 的方法测定。使用市售氧化铝，一般是符合要求的。例如 Alcoa 公司生产并销售的商品名为 HF—200 的产品就是这样一种合适的市售氧化铝。用于本发明最优选氧化铝是具有伽玛 (γ) 晶体结构的锻烧氧化铝 (亦称 γ -氧

化铝),及其它氧化铝,如表面积大于约 50 平方米/克的 α -氧化铝。

任何使处理过的含砷混合物与吸附剂组合物接触的工艺条件,只要它对于清除处理过的含砷混合物中至少一部分 ASO 适用或有效,均可实行。一般不认为吸附材料的清除效率在很大程度上取决于接触压力,因为吸附现象看作是液体—固体相互作用的结果。然而,工艺压力应当超过约 0.05 兆帕 (绝对压力),并且能够升至约 3

兆帕 (绝对压力) 或更高。较常用的操作压力一般从大气压到约 1.4 兆帕

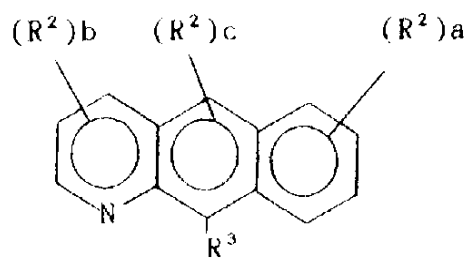
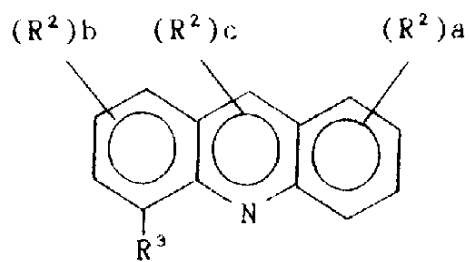
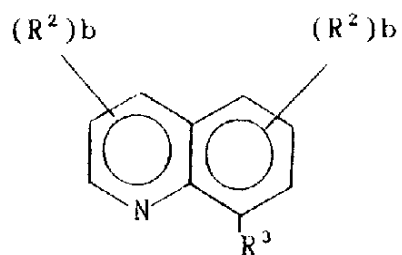
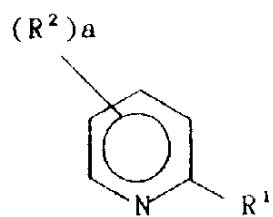
至于接触温度,可以使用任何适用的温度条件以有效地除去处理过的含砷混合物中至少一部分 ASO。一般来说,温度的上下限是由被处理的混合物的物理特性和该混合物中所含 ASO 的物理特性决定的。就温度的下限而论,纯四氢噻吩砷的熔点为 $27.4 - 27.8^{\circ}\text{C}$,但是当四氢噻吩砷与水 and 氟化氢形成混合物时,熔点便显著降低了。因此,接触温度的低限约为 -17.8°C 。于温度上限,它由 ASO 的初沸温度和混合物中的砷组分开始热分解的温度这类因素所决定。这样,接触温度上限便约为 204.5°C 因此,接触温度范围一般在 -17.8°C 约 204.5°C 间。此范围为 $10^{\circ} - 176.7^{\circ}\text{C}$ 为好,最好是在 $15.6^{\circ} - 162.8^{\circ}\text{C}$ 间。

已经测定,在将处理过的含砷混合物与吸附材料接触以除去其中的 ASO 的方法中,即使有很低浓度的卤化氢 (尤其是氟化氢) 存在于混合物中,也会降低活性炭吸附材料从混合物中选择性地清除

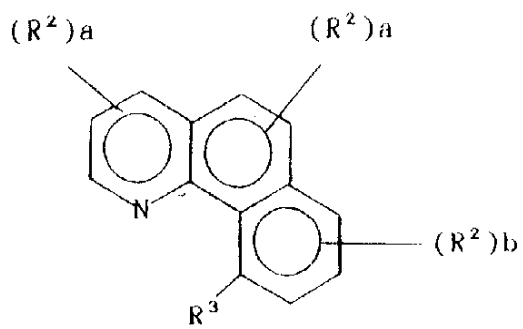
ASO 的能力。正如图 2 中的数据所说明的。在与活性炭物质接触的含砷流体中,低浓度的氟化氢也可以造成使活性炭吸附 ASO 的作用基本失效的后果。因此,本发明的一个重要的且实际上是非常关键的方面是,使被 ASO 污染的含砷混合物基本上不含氟化氢,或者更一般地说,被 ASO 污染的含砷混合物在与活性炭物质接触之前或接触的同时被中和。任何合适的方法,只要它能从被 ASO 污染的含砷混合物或组合物中清除至少一部分(最好是大部分)氟化氢,都可以采用。可供选择的另一方法是,可以使用任何适当的中和剂,只要它能够清除被 ASO 污染的含砷混合物中所含的至少一部分氟化氢。这些合适的中和剂的例子包括(但不限于):碱性氢氧化物,如那些碱金属和碱土金属的氢氧化物,如氢氧化钾,氢氧化钙和氢氧化钠;碱性氧化物,如氧化锌和氧化锡;两性氧化物,如氧化铝;和可逆碱。优选中和剂可包括各类氧化铝,氢氧化物和可逆碱,最好的中和物质则是 γ -氧化铝或可逆碱。

本文使用的术语“可逆碱”是指一种芳香化合物,其芳香环上有一个或多个氮原子,或者也指一种带有芳香化合物侧基的聚合物,此芳香环上有一个或多个氮原子,其中氮原子有一定程度的空间位阻,以致由芳香化合物中的氮原子与一个强质子碱形成的盐在低于芳香化合物的分解温度下离解为芳香化合物和质子酸。

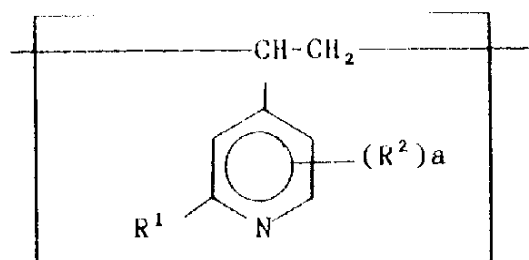
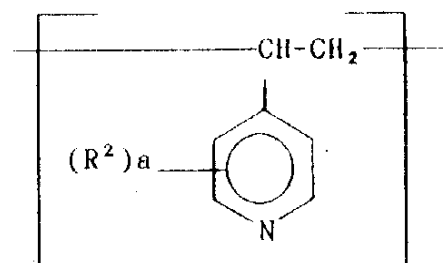
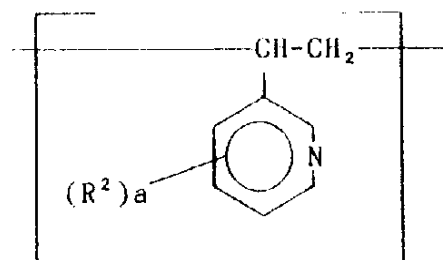
优选的可逆碱是与下列通式之一相符的化合物:



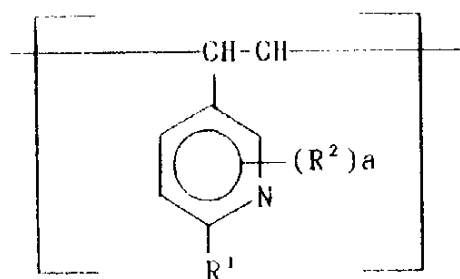
or



或者是具有与下列通式之一相符的单元的高聚物



或



式中:

各 R^1 分别代表: C_{2-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{7-20} 烷芳基, C_{7-20} 芳烷基或 C_{3-20} 环烷基。其中, C_{2-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{7-20} 芳烷基, C_{7-20} 烷芳基或 C_{3-20} 环烷基既可以是未取代的, 也可以被卤素, 硝基, 氟基, C_{1-20} 烷氧基, C_{6-20} 芳氧基, C_{7-20} 烷芳氧基或 C_{7-20} 芳烷氧基取代; 各 R^2 和 R^3 分别代表: C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{7-20} 烷芳基, C_{7-20} 芳烷基, C_{3-20} 环烷基, 硝基, 氟基, 卤代基, C_{1-20} 烷氧基, C_{6-20} 芳氧基, C_{7-20} 烷芳氧基或 C_{7-20} 芳烷氧基, 其中, C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{7-20} 烷芳基, C_{7-20} 芳烷基, C_{1-20} 烷氧基, C_{6-20} 芳氧基, C_{7-20} 烷芳氧基, C_{7-20} 芳烷氧基或 C_{3-20} 环烷基是未取代的, 也可以被卤代基、硝基、氟基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-20} 芳氧基、 C_{7-20} 烷芳氧基或 C_{7-20} 芳烷氧基取代;

各 a 分别是 0—4 的整数;

各 b 分别是 0—3 的整数;

各 c 分别为整数 0 或 1; 和

各 d 分别为 0—2 的整数。

优选的可逆碱的例子包括: 2,4,6—三叔丁基吡啶、2,6—二叔丁基—4—甲基吡啶、2,6—二叔丁基吡啶、2—叔丁基吡啶、2—苄基吡啶、2,6—二苄基吡啶、2—苄基吡啶、2,6—二甲氧基吡啶、2—苯氧基吡啶、2,6—二苯氧基吡啶、2—甲基喹啉、6—甲基喹啉、7,8—苯并

喹啉等等。更好的可逆碱包括 2,4,6-三叔丁基吡啶、2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶、2,6-二叔丁基吡啶、2-叔丁基吡啶、2-苄基吡啶、2,6-二苄基吡啶、2-苄基吡啶、2-苄氧基吡啶、2,6-二苄氧基吡啶和 2,6-二甲氧基吡啶。

在本发明中很有用处的聚乙烯基吡啶树脂，包括乙烯吡啶化合物的均聚物和乙烯吡啶化合物与 1,2-烯属不饱和化合物的共聚物。其中，乙烯基吡啶化合物具有一定的空间位阻，而 1,2-烯属不饱和化合物的例子有苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯、氯乙烯等等。此外，乙烯吡啶可与 2 个或多个这种 1,2-烯属不饱和化合物聚合。这类聚合工艺在技术上是众所周知的。例见 *D Aelio* 的美国专利 2,623,013; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 第 3 版, 第 21 卷, 第 816 页及以下各页和第 19 卷第 475—476 页, 本文引用于此供参考。

在以上列出的化学式中, R^1 优选为 C_{3-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷芳基、 C_{7-10} 芳烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{6-10} 芳氧基和 C_{7-10} 烷芳氧基。更优选 R^1 是 C_{3-10} 烷基、 C_{7-10} 烷芳氧基、 C_{6-10} 芳氧基或 C_{6-10} 芳基, R^1 最好是异丙基, 异丁基、叔丁基、苄氧基或苯基。 R^2 优选为卤代基或 C_{1-10} 烷基, R^2 为 C_{1-3} 烷基则更好。 R^3 优选是 C_{2-10} , C_{6-10} , C_{6-10} 芳氧基或 C_{7-10} 烷芳氧基, R^3 是 C_{3-10} 烷基、苄氧基或苯基更好, R^3 最好则是异丙基, 异丁基、叔丁基、苄氧基或苯基。 a 是 0—2 的整数较好, 最好为 0—1。 b 最好是整数 0 或 1。 d 最好是整数

0 或 1。

本发明最优选使用的可逆碱是前面提到的 a 、 b 均为 0 的聚合物。其中,最优选的可逆碱聚合物,选自聚-(2-乙烯基吡啶),聚-(4-乙烯基吡啶)及它们的混合物。

本发明使用的可逆碱要求纯度高于 90% 重量百分比,高于 95% 更好,最好是 99% 以上。它们的沸点优选应高于分解条件下的热分解温度至少 20°C。

使用各类中和剂的有关问题是中和剂无再生能力的问题。许多中和剂用于从液相介质中,尤其是含砒和 ASO 的含砒混合物的介质中除去卤化氢成分时,自身最终也失去效能,需要更换,代价较高。由于使用无再生能力的中和物质具有许多人所共知的不利之处,便希望使用一种能够再生并反复使用的物质。因此本文描述的可逆碱提供了一种比较理想的中和物质或接触物质;以从被 ASO 污染了的含砒混合物中,即含有砒组分和 ASO 的含砒混合物中除去卤化氢。

本文描述的该发明的一个重要方面,包括利用可逆碱的物理性质的有利条件,使其作为一种中和物质来除去本文所述含砒混合物中的卤化氢。已经发现,这些可逆碱也具有一定的吸附性能。所以当含 ASO 的液体介质(如被 ASO 污染的含砒混合物)与一种可逆碱(如聚乙烯基吡啶)相接触时,至少一部分 ASO 成分吸附于可逆碱上而得以从含砒混合物中排除。一段时间后,从含砒混合物内排除的卤化氢和吸附 ASO 的共同作用将使可逆碱失效,从而需要再生。

一种已知用于再生此前一直与含强质子酸的液体介质接触的失效的可逆碱的常规方法是使生成的盐受热能作用引起盐的分解并释放质子酸。然而,当可逆碱是暴露于含有一部分 ASO 的含砷混合物的作用之下时,传统的再生方法便不适用了。据认为,与含 ASO 的含砷混合物接触过的失效的可逆碱不能充分热再生的原因之一,可能在于前述可逆碱的吸附特性,当可逆碱作为一种试剂用于排除被 ASO 污染的含砷混合物中的卤代氢时,该含砷混合物中至少有一部分 ASO 吸附于可逆碱,从而污染了可逆碱,大大降低了它作为清除液体介质中的卤化氢的试剂或中和剂的效力。

已经发现,可逆碱吸附的 ASO 实际上无法通过加热而全部除去。因此,需要使用其它措施来清除它。其中一种方法是在某些条件下使失效的可逆碱受一种溶剂作用,以便清除至少一部分该可逆碱吸附的 ASO。通过使可逆碱在溶剂作用下来除去较大部分吸附其上的 ASO,这是一种优选的方法。

可以使用任何溶剂作用于失效的可逆碱或与其接触,只要它适于清除至少一部分或一大部分吸附的 ASO。这些合适的溶剂可以是那些 ASO 在其中是可溶性的溶剂,它包括选自醇、脂肪烃、烷基卤化物、胺、芳香烃、酯、二醇、二醇醚、芳香卤化物以及它们中二个或多个化合物的混合物组成的组的有机溶剂。

失效的可逆碱在受该溶剂作用后,再在适当条件下使其受汽提流体作用,该条件须适于除去相当大部分的未被溶剂清除而保持吸

附的 ASO,并清除至少一部分(最好是大部分)从含砷混合物中除去的卤化氢。汽提流体可以是适于实现本文所述的汽提作用的任何流体,如水,烃和惰性气体等,并希望在气相中使用该汽提流体。能够合适地用作汽提流体的烃包括,甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及它们的二个或二个以上的混合物。但是最佳的汽提烃是异丁烷,氮气是最好的惰性汽提气体。

可逆碱被汽提或受汽提流体作用的条件,是那些能导致可逆碱再生的条件,它通常是一个热反应方法,失效的可逆碱通过使用热能而再生。因此汽提温度最好在 $37.8-315.6^{\circ}\text{C}$ 之内。当使用异丁烷为汽提流体时,为了获得最佳再生条件,最好使它处于超临界状态。汽提压力不是本发明的一个重要方面,其范围可以是约 $0.01-14$ 兆帕。

正如本文前面所述,在将生成的含砷混合物与诸如可逆碱等的中和剂接触之前,最好能将被 ASO 污染的含砷烷基化催化剂混合物的卤化氢成分减少到最低水平。具体来说,当大部分含砷烷基化催化剂混合物中含有卤化氢时,例如:当卤化氢与四氢噻吩砷的重量比在 $1:1-40:1$ 的范围内时,最好能将大部分卤化氢从催化剂混合物中排除,以得到含砷混合物或复原的催化剂混合物。该含砷混合物或复原的催化剂混合物可含有,组成是或组成基本是砷组分、卤化氢组分和 ASO。一般来说,复原的催化剂混合物中卤化氢组分的浓度将低于催化剂混合物重量的约 10% ,该重量百分比由卤化氢的

重量与卤化氢和砷的总重之比乘以 100 得到的百分率所确定。因为很难完全除去催化剂混合物中的全部卤化氢，故卤化氢浓度的低限可达到约 0.1% (重量)，但是，它最好可以低于 0.1%。因此，复原的催化剂混合物中卤化氢的浓度范围可以在 0.1—10% (重量) 之间。然而，浓度范围为 0.1—7.5% 更好，最好是 0.1—5.0%。

至于中和剂或中和材料的使用，含卤化氢的复原的催化剂混合物与中和材料接触，由此而从复原的催化剂混合物中清除大部分的卤化氢成分，得到中和了的含砷混合物。中和了的含砷混合物基本上不含卤化氢，其卤化氢浓度一般低于 1.0% (重量)，比较好的应低于 0.2%，最好的应低于 0.1%。

在复原的催化剂混合物或含砷混合物被中和后，中和了的含砷混合物或生成的处理过的含砷混合物便可以作进一步处理或加工了，以清除中和步骤中未除掉的至少一部分 ASO 组分。中和了的催化剂中大部分 ASO 组分，通过将其与适于清除其所含大部分 ASO 组分的吸附材料接触而得以清除，从而得到再生的催化剂混合物或处理过的含砷混合物。在大多数情况下，再生的催化剂混合物或处理过的含砷混合物中的 ASO 组分，以低于砷组分总重的约 2% 的浓度存在。存在于处理过的含砷混合物中的 ASO 的重量百分比低于约 1.0% 更好，最好，ASO 低于 0.1%。再生的催化剂混合物或处理过的含砷混合物可以作为含砷烷基化催化剂混合物的一部分而重新使用，该混合物含有，组成是或组成基本是砷和卤化氢。

现在参见图 1。它是烷基化工艺 10 的示意图。含有烯烃和异链烷烃的烃原料混合物通过导管 14 引入提升管反应器 12，提升管反应器 12 限定了一个反应区，烃混合物与含四氢噻吩砜和氟化氢的催化剂混合物在其中接触或混合，以生成反应产物和副产物。烃原料混合物中通常含有一种或多种具有 3—5 个碳原子的烯烃，而该混合物中的异链烷烃一般含有 4—6 个碳原子。催化剂混合物经由导管 16 引入提升管反应器 12，再将烃原料混合物和催化剂混合物两者的混合物通过由提升管反应器 12 限定的反应区，在这里，烃原料混合物中的烯烃与异链烷烃反应，生成烷基化反应产物，反应副产物 ASO 也在此反应区形成。反应流出物从提升管反应器 12 进入沉降器 18，该沉降区限定了一个分离区，以从催化剂混合物中分离出烷基化反应产物，得到分离了的反应产物 20 和分离了的催化剂混合物 22。分离了的催化剂混合物 22 将含有相当大量的烷基化反应副产物 ASO。分离了的反应产物 20 经由导管 21 进入下游工艺过程。分离了的催化剂混合物 22 可以经过导管 24 和 16 再循环到提升管反应器 12 中，作为烷基化催化剂混合物重新使用。在导管 24 中插入了催化剂冷却器 26，它限定了一个传热区，将分离了的催化剂混合物 22 的热量交换给传热流体如水等。

至少有一部分分离了的催化剂混合物 22(有时称之为滑流或拖曳流)通过导管 28 进入汽提塔 30。汽提塔限定了一个分离区，把分离了的催化剂混合物 22 的滑流分成两部分，一部分是塔顶流，含滑

流中的大部分氟化氢；一部分是塔底流，含滑流中的大部分四氢噻吩砒组分。塔底流还含有滑流中的大部分反应副产物 ASO。通过导管 32 引入汽提塔 30 的物质是用来从滑流中汽提氟化氢的汽态异丁烷。塔顶流由导管 34 引入沉降器 18，氟化氢在此与分离了的催化剂混合物 22 再度结合重新使用，而汽提出的异丁烷则并入分离了的反应产物 20。

从汽提塔 30 出来的塔底流经由导管 36 通入第一个接触器 38，这里含有一种接触材料，该接触材料优选为可逆碱，最好是聚乙烯基吡啶化合物。第一个接触器 38 限定了一个分离区，以通过吸附和/或中和的方法，清除塔底流中所含的大部分氟化氢，产生中和了的塔底流，即处理过的含砒混合物。至少有一部分塔底流中所含的 ASO 也被接触材料吸附而得以清除。

然后，中和了的塔底流由导管 40 通入第二个接触器 42，该接触器含一种吸附材料。它限定了一个分离区以清除中和了的塔底流中所含的大部分 ASO，并产生大体上没有 ASO 和氟化氢的再生催化剂，或四氢噻吩砒液流。四氢噻吩砒液流由导管 44 导入沉降器 18，为了重新作为烷基化催化剂混合物中的四氢噻吩砒组分使用，将四氢噻吩砒液流在此与分离了的催化剂混合物 22 再混合。必要时也可使四氢噻吩砒液流经由导管 45 通往下游工艺过程。

为了再生第一接触器 38 所含的接触材料，安装分别具有开关阀 50 和 52 的导管 46 和 48 供已失效的接触材料的周期性再生之

用。接触器 38 中的接触材料周期性地受从导管 46 进入第一接触器 38 的溶剂的作用,从而使接触材料处于这样的环境下,即至少有一部分由接触材料吸附的 ASO 被溶剂除去。含有从接触材料中清除的 ASO 的溶剂经由导管 48 离开接触器 38 进入下游工艺过程。在接触材料与适于清除接触材料上所含至少一部分 ASO 的溶剂接触之后,已被处理过的接触材料再受汽提流体作用。汽提流体通过导管 46 进入第一接触器 38,在能够使接触材料再生的条件下与其中的接触材料接触。汽提流体由导管 48 从第一接触器 38 中流出。

下列实施例证明了本发明的优点。这些实施例仅作参考,不作為对所附权利要求中陈述的本发明的限制。

实施例 1

由含四氢噻吩砒和 HF 的催化剂混合物催化的烃反应得到产物 ASO,并测定了 ASO 的某些物理性质。该烃反应使用的催化剂混合物中 HF 对四氢噻吩砒的重量比约为 1.5,烷烃进料包括异丁烷和 2-丁烯(60%反式,40%是顺式异构体),异丁烷与 2-丁烯的摩尔比值约为 11。反应温度约 32.2°C,反应压力约 0.62 兆帕表 1 列出了得自烃反应的生成物 ASO(包括其蒸馏物)的一些物理性质:

表 1

得自四氢噻吩砒/HF 催化剂混合物催化的烃反应的 ASO 馏份和 ASO 的物理性质

温度°C	样品的体积百分比	各馏份溴值
------	----------	-------

21.1—93.4	19	51
93.4—99	8	45
99—107.3	18	56
107.3—121.2	15	58
>121.2	40	59
ASO 的溴值:	32	
API 比重(15.6°C):	37.1	
比重(15.6°C):	0.8391	

实施例 2

例 2 大体描述了用于获得有关碳,氧化铝及其混合物的吸附性能和氧化铝的中和性能的数据的实验方法。

在从由四氢噻吩砒和 ASO 组成的含四氢噻吩砒混合物里回收 ASO 的过程中,为测试此过程中碳或/和氧化铝材料的应用,一般的实验过程包括使用直径约 25.4 毫米,长 304.8-609.6 毫米玻璃管,管底可放玻璃毛或玻璃珠为活性材料提供支撑物。活性材料顶部也可放玻璃毛或玻璃珠,以协助含四氢噻吩砒混合物在活性材料上部的均匀分布,必要时可用加热玻璃管的方法来引导含四氢噻吩砒的混物流过活性材料床层。含四氢噻吩砒的混合物中,四氢噻吩砒与 ASO 的重量比约为 9:1。当活性材料的吸附能力耗尽时,生成物的滤液颜色可以作出指示,这样便可监测反应完成的程度。

实施例 3

例 3 阐述了活性炭从由四氢噻吩砒和 ASO 组成的含四氢噻吩砒混合物中吸附 ASO 的能力与该混合物中氟化氢浓度之间意想不到的函数关系。

用于获得表 2 数据的实验方法基本类似于例 2 所述方法，在将含四氢噻吩砒混合物与活性炭材料接触之前，该混合物中氟化氢的各种浓度已经测定。所获数据列于表 2，它出人意料地显示，在含四氢噻吩砒的混合物中，酸浓度的含量对活性炭吸附 ASO 的能力有较大影响。这些数据也示于图 2

表 2

活性炭吸附含四氢噻吩砒混合物中 ASO 的能力与 HF 浓度的函数关系。该混合物中，四氢噻吩砒与 ASO 的摩尔比约为 9 : 1。

含四氢噻吩砒混合物 中 HF 的浓度 HF 重量百分比 %	炭的吸附能力 活性炭上 ASO 的重量百分比 %
0.02	50
0.10	19
0.50	4
1.00	无

实施例 4

例 4 说明，市售各种氧化铝通过吸附或中和都适用于清除四氢噻吩砒和 ASO 混合物中的 HF。该例还说明，氧化铝表现中和作用

的同时还可以吸附含四氢噻吩砒混合物中所含一部分 ASO。

用来得到表 3 所列数据的实验方法基本类似于例 2 的方法，只是需要监测管内流出物的 pH 值，以确定达到氧化铝的中和能力的时间。例中的含四氢噻吩砒混合物具有 5% (重量) 浓度的 HF。表 3 数据表明，含四氢噻吩砒混合物与活性炭材料接触前，各种市售氧化铝都适用于在吸附 ASO 的同时中和含四氢噻吩砒混合物。

表 3

各种氧化铝从四氢噻吩砒与 ASO 重量比为 9 : 1 的含四氢噻吩砒混合物中中和和清除 ASO 的能力

氧化铝类型	中和能力 meq* HF/g	ASO 吸附能力 (mg/g)
LaRoche Alumina A-202	1.8	50
Alcoa Alumina HF-200	5.0	150
Engelhard Activated Bauxite	1.3	35
"Sure cat"		
LaRoche SAS Alumina	4.1	120

meq 代表毫克当量

实施例 5

例 5 显示聚乙烯基吡啶可逆地吸附和脱附含四氢噻吩砒和 ASO 混合物中的 HF。该例还显示聚乙烯基吡啶在起中和作用的同时，还可以吸附含砒混合物中所含的一部分 ASO。

本例使用的实验方法与例 2 和例 4 基本类似，例外的只是需用金属反应器代替玻璃管来承受直至 4.2 兆帕的压力。此外，反应流体和再生流体需用泵抽过吸附床层，不能靠重力自然流出。

四氢噻吩砜/ASO 为 90:10 体积比+5%HF 的混合物被泵送至保持在 37.8°C 和环境压力装有 50 毫升 Reillex™ 425 聚乙烯吡啶的床层上，混合物以 20 毫升/小时的速率被泵送至该聚合物上，在流出液的 pH 值降至 4.0 以前，收集到约 108 毫升液体。中断混合物的进料后，提高床层温度至约 148.9°C 压力升至 3.8 兆帕。异丁烷在上述条件下以 30 毫升/小时的速率通过聚合物床层。异丁烷流出液最初的颜色很深，酸性很强。持续泵送异丁烷，直到流出液 pH 值大于 6.0。这时，温度和压力已降至初始的条件，四氢噻吩砜/ASO/HF 混合物被再次泵送通过聚合物。聚乙烯吡啶床层与混合物第二次接触时，在 pH 值降至低于 4.0 以前，收集到 100 毫升流出液。这表明异丁烷的再生是相当有效的。

从聚乙烯吡啶床层清除的和再生期间获得的 HF 和 ASO 的量的计算结果表明，每克聚合物可吸附约 5 毫摩尔 HF，并且起始样品混合物中 80% 的 ASO 都被聚合物吸附，这是对循环中整个吸附过程累积测量的结果。

尽管依据目前优选的实例表述了这一发明，但是擅长工艺的技术人员可以对此作出合理的变化和修改。这些变化和修改都在已述的本发明和所附权利要求范围之内。

说明书附图

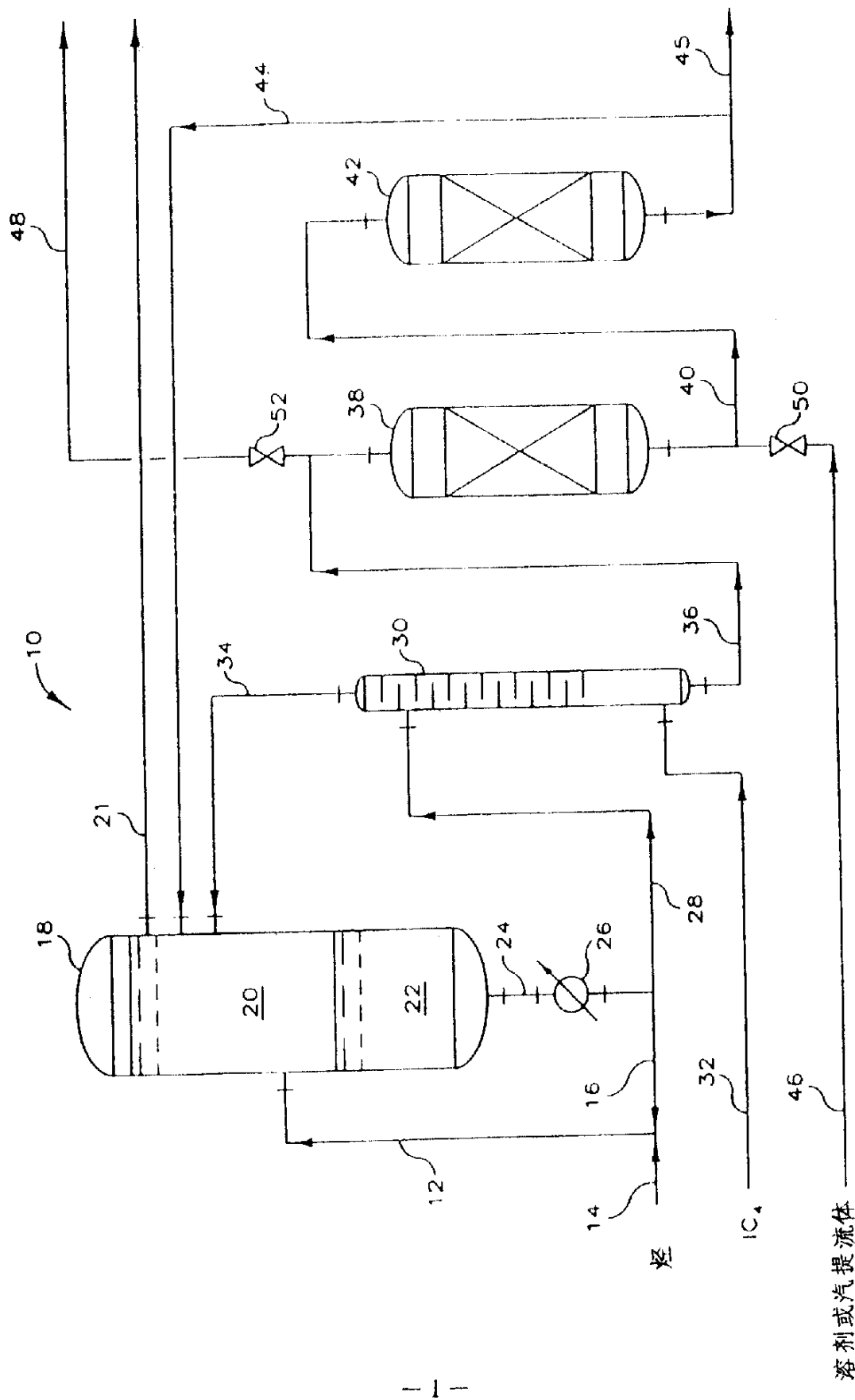


图 1

活性炭对 ASO 吸附作用与 HF 浓度的关系

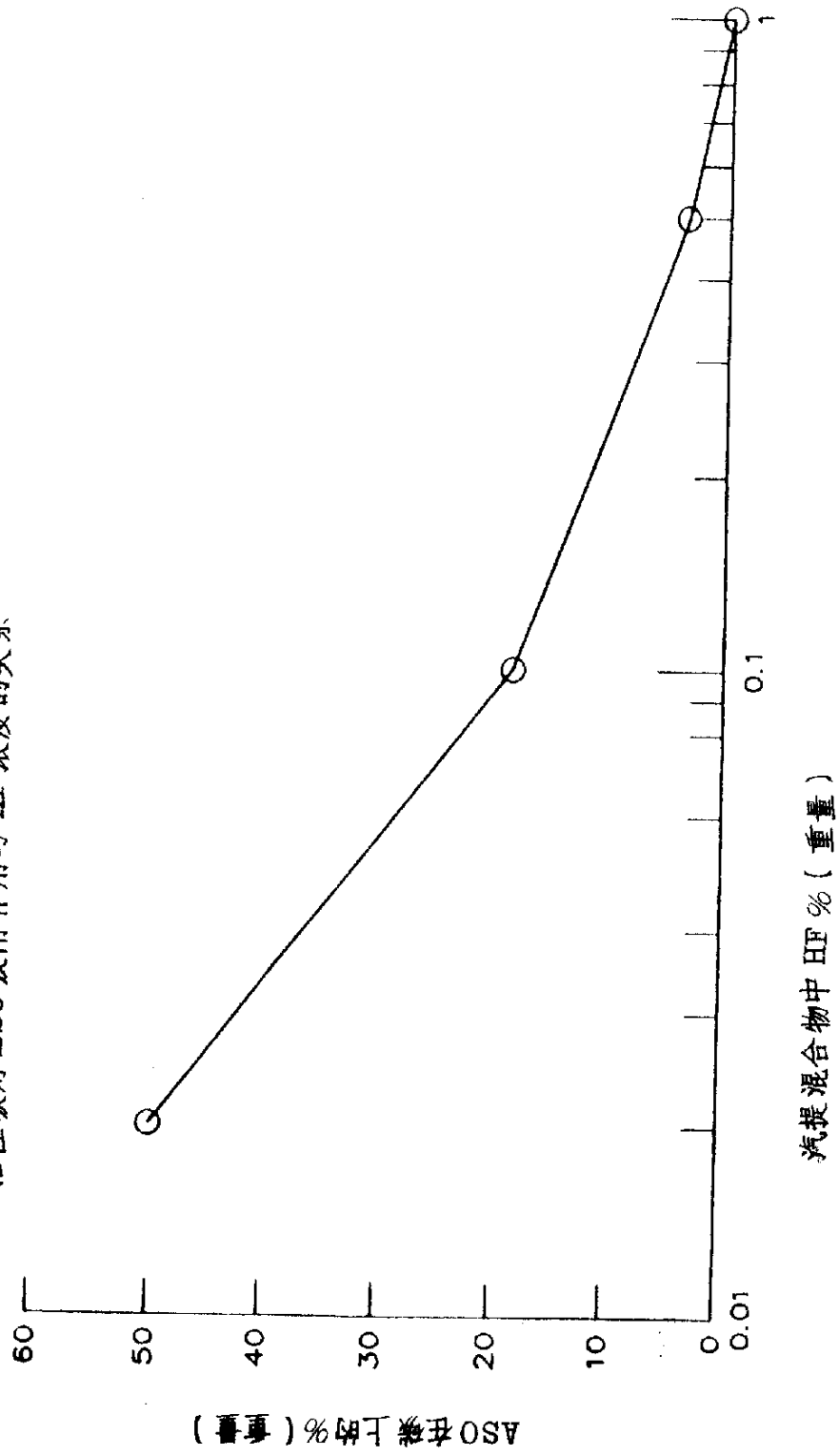


图 2