



(12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90106512.9

[51] Int.Cl⁵

C10G 53/14

(43) 公开日 1991年2月13日

[22] 申请日 90.7.31

[30] 优先权

[32] 89.7.31 [33] US [31] 386,923

[71] 申请人 美国环球油品公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 希拉·L·波拉斯特里尼

杰弗里·C·布里克

罗伯特·R·弗雷姆

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 王景朝 齐曾度

C10G 53/12

说明书页数: 16

附图页数:

[54] 发明名称 改进的含硫烃物流脱硫催化剂和方法

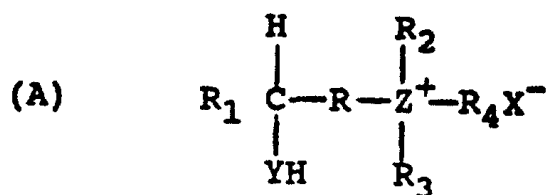
[57] 摘要

一种处理含硫烃物流的方法通过使用在同一结构中具有带正电原子和负电基的偶极化合物而得到了改进。特别优选的偶极化合物是麻黄碱。偶极化合物可以与金属螯合物和碱性溶液一起用于液—液方法或固定床方法中,从而大大增加了氧化含硫烃物流中存在的硫醇的能力。

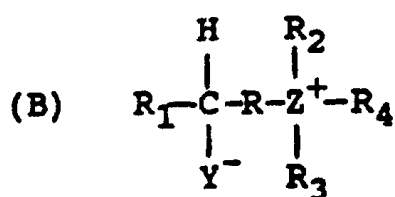
<22>

权 利 要 求 书

1、一种处理含硫醇的含硫烃馏分的方法，包括在有氧化剂存在下将该烃馏分与能有效地将所说的硫醇氧化成二硫化物的含有金属螯合物的碱性溶液接触，其改进包括将有效量的偶极化合物加入到碱性溶液中，该偶极化合物具有结构式(A)或(B)，



其中，Z是氮或磷，R是具有1到约18个碳原子的直链烷基，R₁和R₂各分别是氢或选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，R₃和R₄分别是选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，YH是选自OH，SH，COOH，SO₃H和NH₂基的负电基，该负电基在碱性溶液中具有可去质子的特性，X是选自卤素和氢氧化物的阴离子；



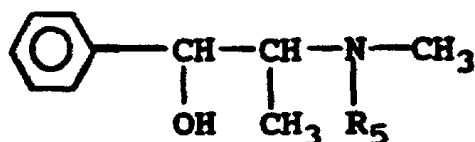
Y是YH的去质子形式。

2、根据权利要求1的改进方法，其中所说的碱性溶液是含0.1~25%（重量）氢氧化钠的氢氧化钠溶液，或含0.1~25%（重量）氢氧化铵的水溶液。

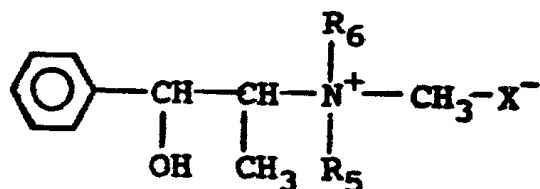
3、根据权利要求1的改进方法，其中所说的偶极化合物以0.1

~400 ppm 的浓度存在。

4、根据权利要求1、2或3的改进方法，其中所说的偶极化合物选自麻黄碱化合物，麻黄碱盐和它们的混合物，其中麻黄碱化合物具有如下结构式

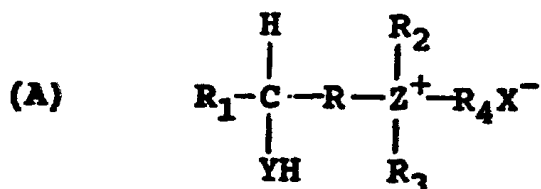


其中 R_5 是氢或具有1到约25个碳原子的烷基，所说的麻黄碱盐具有如下结构式：



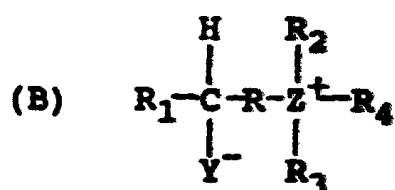
其中 R_6 具有1至约25个碳原子的烷基、烷芳基或环烷基，且 X 是选自氢氧化物、氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的阴离子。

5、一种处理含硫醇的含硫烃馏分的方法，包括在有氧化剂和碱性试剂存在下将该烃馏分与一种能有效地将所说硫醇氧化成二硫化物的催化剂接触，其中改进包括利用一种含有吸附剂载体的催化剂，该载体上分散有金属螯合物和具有结构式(A)或(B)的偶极化合物，



其中， Z 是氮或磷， R 是具有1至约18个碳原子的直链烷基， R_1

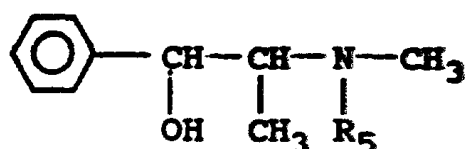
和 R_2 分别是氢或选自烷基芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基， R_3 和 R_4 分别是选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基， YH 是选自 OH 、 SH 、 $COOH$ 、 SO_3H 和 NH_2 基的带负电基，该负电基在碱性溶液中具有可去质子的特性， X 是选自卤素和氢氧化物的阴离子；



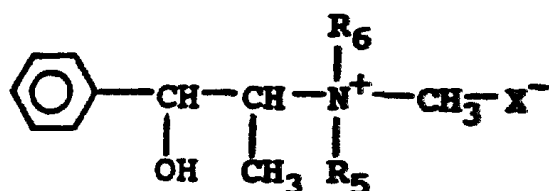
其中， Y 是 YH 的去质子形式。

6、根据权利要求 5 的改进方法，其中所说的金属螯合物是酞菁钴，其浓度为催化剂的 0.1—10%（重量）。

7、根据权利要求 5 或 6 的改进方法，其中所说的偶极化合物选自麻黄碱化合物、麻黄碱盐和它们的混合物，其中麻黄碱化合物具有如下结构式：



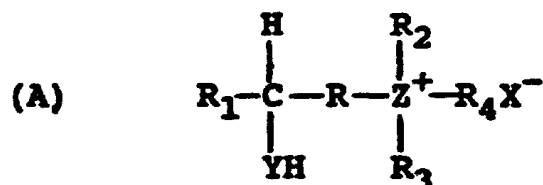
其中 R_5 是氢或具有 1 到约 25 个碳原子的烷基，所说的麻黄碱盐具有如下结构式：



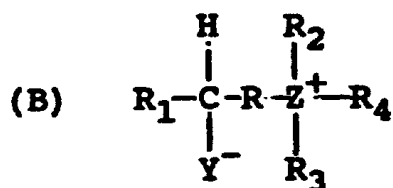
其中 R₀ 是具有 1 至约 25 个碳原子的烷基、烷芳基或环烷基，X 是选自氢氧化物、氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的阴离子。

8、根据权利要求 5、6 或 7 的改进方法，其中所说的偶极化合物以催化剂的 0.01~5% (重量) 的浓度存在。

9、一种能有效地氧化存在于含硫烃馏分中的硫醇的催化剂，该催化剂含有一种在其上分散有金属螯合物和具有结构式 (A) 或 (B) 的偶极化合物的吸附剂载体，



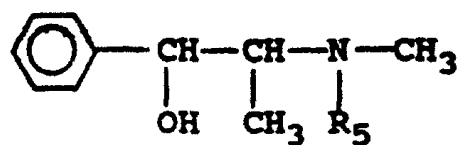
其中，Z 是氮或磷，R 是具有 1 至约 18 个碳原子的直链烷基，R₁ 和 R₂ 分别是氢或选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，R₃ 和 R₄ 分别是选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，YH 是选自 OH、SH、COOH、SO₃H 和 NH₂ 基的带负电基，该负电基在碱性溶液中具有可去质子的特性，X 是选自卤素和氢氧化物的阴离子；



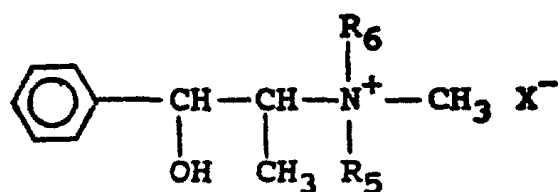
其中，Y⁻ 是 YH 的去质子形式。

10、根据权利要求 9 所述的催化剂，其中所说的偶极化合物选自麻黄碱化合物、麻黄碱盐和它们的混合物，其中麻黄碱化合物具有

如下结构式：



其中 R_5 是氢或具有 1 至约 25 个碳原子的烷基，所说的麻黄碱盐具有如下结构式：



其中， R_6 是具有 1 至约 25 个碳原子的烷基、烷芳基或环烷基， X 是选自氢氧化物、氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的阴离子。

改进的含硫烃物流脱硫催化剂和方法

在反应条件和氧化剂存在下，将含硫烃馏分与一种氧化催化剂和一种碱性试剂接触对其进行处理的方法已为人们熟知并广泛用于石油炼制工业。这些方法的典型设计是将含硫烃馏分中讨厌的硫醇氧化成无害的二硫化物，这类过程通常叫做脱硫。最常用的氧化剂是空气。汽油，包括天然汽油、直馏汽油和裂化汽油，是最经常被处理的含硫烃馏分。其他可能处理的含硫烃馏分包括通常状况下的气态石油馏分以及石脑油、煤油、喷气式发动机燃料、燃料油等。

一种常用的连续处理含硫烃馏分的方法是将其与分散在苛性碱水溶液中的一种金属酞菁催化剂进行接触以便得到博士试验阴性的油品。该含硫馏分和含催化剂的苛性碱水溶液形成了一种液—液体系，从而在一种氧化剂——通常是空气存在下，在互不相溶的两溶液界面上，硫醇转化为二硫化物。处理含有较难氧化的硫醇的含硫烃馏分更为有效的方法是将其与分散在大表面吸附性载体上的一种金属螯合物催化剂——通常是一种活性炭上的金属酞菁接触。处理该馏分的方法是在碱性试剂存在下在氧化条件下，将其与所载的金属螯合物催化剂接触。美国专利第 2,988,500 号中叙述了一种这样的方法。最常用的氧化剂是与待处理馏分混合的空气，最常用的碱性试剂是苛性碱水溶液，它被连续或需要时间歇加入过程中以保持催化剂呈苛性碱的湿润状态。

先有技术表明，常见的催化处理含硫醇烃馏分的实际过程是在处

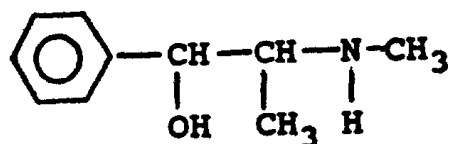
理操作前或处理操作期间将碱性试剂，通常是氢氧化钠，加到含硫烃馏分中去。参见美国专利第 3, 108, 081 号和第 4, 156, 641 号。先有技术还揭示，季铵化合物可改善这些催化体系的活性。这方面的例子可参见美国专利第 4, 290, 913 号和第 4, 337, 147 号。在这些专利中，催化剂复合物包括分散在一种吸附性载体上的一种金属螯合物，一种碱金属氢氧化物和一种季铵氢氧化物。

先有技术也披露了其它含氮化合物作为助催化剂在脱硫醇中的应用。例如美国专利第 4, 207, 173 号披露了胍作为助催化剂在硫醇的氧化中的应用。此外，美国专利第 4, 753, 722 号披露了用大量含氮化合物作为助催化剂。这些化合物可分为杂环化合物、取代的碳环化合物和脂肪族化合物。

与先有技术相比，现已发现在液—液和固定床工艺中偶极化合物可大大地促进硫醇的氧化。偶极化合物是一种在同一结构上具有一带正电原子和一带负电基的有机化合物。优选的一类偶极化合物是具有如下通式的内铵盐：

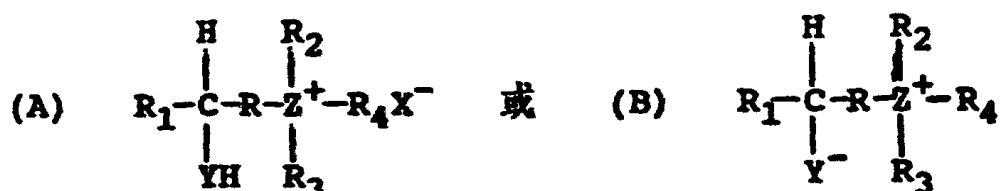


其中 R' 是烷基、烷芳基、芳烷基和环烷基。一种特别好的偶极化合物是有如下化学式的麻黄碱：



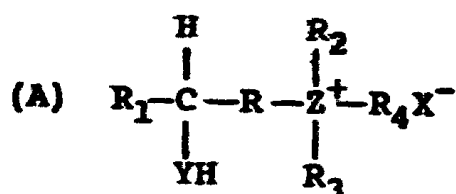
其中羟基可被脱去质子。在先有技术中并没有叙述这样的偶极化合物对硫醇的氧化将是有效的助催化剂。此外，现已发现偶极化合物是比季铵化合物具有更强活性的助催化剂。

本发明的偶极化合物可具有如下结构式：

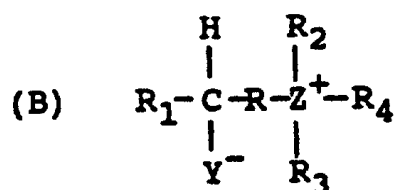


其中 Z 是氮或磷，R、R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 是在此定义的基团，X 是卤素或氢氧化物。注意这些化合物可以被认为是季铵化合物（当 Z 是氮时），特别是化学式（A）。然而，先有技术没有说明季铵化合物可具有一个作为结构中一部分的带负电基。并且，先有技术没有指明含有一负电基的季铵化合物将是一个比没有负电基的季铵化合物更好的助催化剂。这个意想不到的结果是本发明的主要发现。

本发明的主要目的是提供处理含硫醇的含硫烃馏分的改进方法和催化剂。因此，本发明的第一个主要方案是一种处理含硫醇的含硫烃馏分的方法，该方法包括在有氧化剂存在下将该烃馏分与能有效地将所说硫醇氧化或二硫化物的含有一种金属螯合物的碱性溶液接触，所说的改进包括将偶极化合物加到碱性溶液中，该偶极化合物具有结构式（A）或（B），

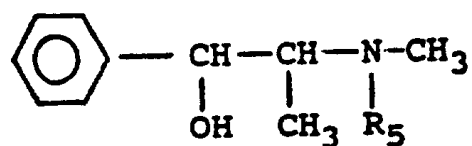


其中，Z是氮或磷，R是含有1到18个碳原子的直链烷基，R₁和R₂各分别是氢或选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，R₃和R₄分别是选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，YH是选自OH，SH，COOH，SO₃H和NH₂基的负电基，该负电基具有在碱性溶液中可去质子的特性，X是选自卤素和氢氧化物的阴离子；

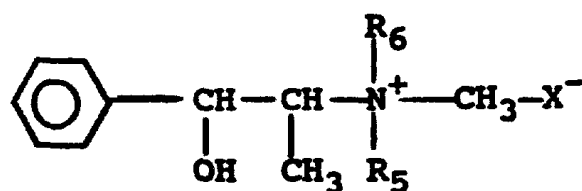


其中Y⁻是YH的去质子形式。

本发明的第二个方案是一种处理含硫醇的含硫烃馏分的方法，该方法包括在有氧化剂存在下将该烃馏分与能有效地将所说硫醇氧化成二硫化物的含有一种金属螯合物的碱性溶液接触，其中改进包括将偶极化合物加到碱性溶液中，该偶极化合物选自麻黄碱化合物、麻黄碱盐和它们的混合物，其中麻黄碱化合物具有如下结构式

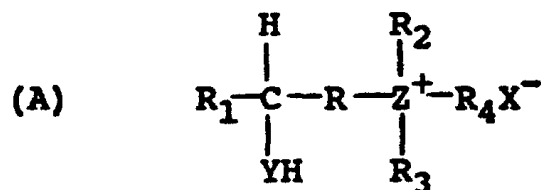


其中R₅是氢或含有1至约25个碳原子的烷基，所说的麻黄碱盐具有如下结构式：

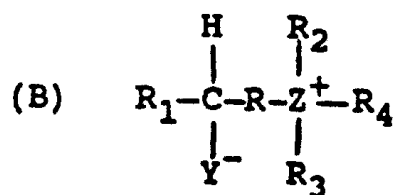


其中 R₅ 如上定义，R₆ 是具有 1 至约 25 碳原子的烷基或环烷基，X 是选自氢氧化物、氯化物和溴化物的阴离子。

本发明的第三个方案是一种处理含硫醇的含硫烃馏分的方法，该方法包括在有氧化剂和碱性试剂存在下将该烃馏分与一种能有效地将所说硫醇氧化成二硫化物的催化剂接触，其中改进包括利用一种含有吸附剂载体的催化剂，该载体上分散有金属螯合物和具有结构式 (A) 或 (B) 的偶极化合物，



其中，Z 是氮或磷，R 是含有 1 至约 18 个碳原子的直链烷基，R₁ 和 R₂ 分别是氢或选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，R₃ 和 R₄ 分别是选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，YH 是选自 OH，SH，COOH，SO₃H 和 NH₂ 基的带负电基，该负电基具有在碱性溶液中可去质子的特性，X 是选自卤素和氢氧化物的阴离子；



其中， Y^- 是 YH 的去质子形式。

本发明的第四个方案是一种能有效地将硫醇氧化成二硫化物的催化剂，该催化剂含有一种在其上分散有金属螯合物和具有结构式 (A) 或 (B) 的偶极化合物的吸附剂载体。优选的一种催化剂是当偶极化合物选自如上所述的麻黄碱化合物、麻黄碱盐或它们的混合物时得到的。

本发明的第五个方案是一种能有效地将存在于含硫烃馏分中的硫醇氧化的催化剂，该催化剂包括有一种含有金属螯合物和助催化剂的碱性溶液，该助催化剂是具有如上所述结构式 (A) 或 (B) 的偶极化合物。

本发明的第六个方案是一种能有效地将含硫烃馏分中的硫醇氧化的催化剂，该催化剂包括一种含有金属螯合物和偶极化合物的碱性溶液，所说的偶极化合物选自如上所述的麻黄碱化合物、麻黄碱盐和它们的混合物。

本发明的其它目的和方案在下面本发明的详细叙述中是显而易见的。

本发明涉及处理含硫烃馏分的改进方法和催化剂。该方法包括在有氧化剂存在下将含硫烃馏分与一种催化剂接触。该催化剂或存在于液相中（液——液脱硫醇）或者作为固相（固定床脱硫醇）存在。

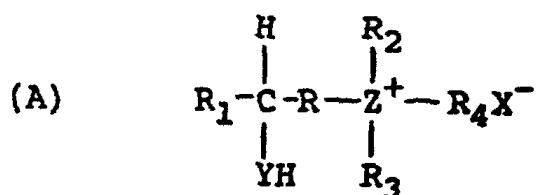
液——液方法包括将含硫烃馏分与含有金属螯合物和偶极化合物

的碱性溶液接触。该碱性溶液是一种含有0.1—25%（重量），较好的为0.1—10%（重量），最好是0.5—7%（重量）碱金属氢氧化物或氢氧化铵的水溶液。在碱金属氢氧化物中，氢氧化钠和氢氧化钾比较好，尽管氢氧化锂、氢氧化铷和氢氧化铯也可以使用。在本发明实际应用中所用的金属螯合物可以是在本领域中公知的各种金属螯合物中的任意一种，它们能有效地催化存在于含硫石油馏分中的硫醇氧化成二硫化物或多硫化物的反应。所说的金属螯合物包括在美国专利第3,980,582中描述的四吡啶并紫菜藻金属化合物，例如，四吡啶并紫菜藻钴；在美国专利第2,966,453中描述的卟啉和金属卟啉催化剂，例如磺化四苯卟啉钴；在美国专利第3,252,892中描述的类可啉催化剂，例如磺化可啉钴；如在美国专利第2,918,426中描述的螯合有机金属催化剂，例如氨基苯酚和Ⅷ族金属的缩合产物；在美国专利第4,290,913中描述的金属酞菁，等等。正如美国专利第4,290,913中指出的，金属酞菁是一类较好的金属螯合物。上面所述的所有专利都列入本文的参考文献。

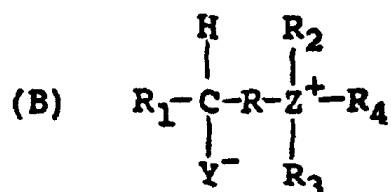
可用在碱性溶液中来催化硫醇的氧化反应的金属酞菁一般包括酞菁镁、酞菁钛、酞菁钪、酞菁钒、酞菁钽、酞菁钼、酞菁锰、酞菁铁、酞菁钴、酞菁铂、酞菁钨、酞菁铜、酞菁银、酞菁锌、酞菁锡，等等。酞菁钴和酞菁钒是特别优选的。一般，环被取代的金属酞菁要比未被取代的金属酞菁优先选用（参见美国专利第4,290,913号），而磺化的金属酞菁是最好的，例如一磺酸化酞菁钴、二磺酸化酞菁钴，等等。磺化衍生物可以，例如，通过钴、钒或其它金属酞菁与发烟硫酸反应来制备。尽管磺化衍生物是优选的，但应该知道其它衍生物，

特别是其羧酸衍生物也是可以使用的。羧酸衍生物可容易地通过三氯乙酸对金属酞菁作用来制备。一般的金属螯合物特别是金属酞菁在碱性溶液中的浓度可在 0.1—2000 (重量) ppm、最好是 50—800 (重量) ppm 之间变化。

在碱性溶液中可作为助催化剂与金属螯合物一起使用的偶极化合物具有结构式 (A) 或 (B)，



其中，Z 是氮或磷，R 是含有 1 至约 18 个碳原子的直链烷基，R₁ 和 R₂ 分别是氢或选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，R₃ 和 R₄ 分别是选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基的烃基，YH 是选自 OH，SH，COOH，SO₃H 和 NH₂ 基的带负电基，该负电基的特征是在碱性溶液中具有去质子化的能力，X 是选自卤素和氢氧化物的阴离子；



其中 Y 是 YH 的去质子形式，具体讲，上述列举的 YH 基的去质子形式是 O⁻，S⁻，COO⁻，SO₃⁻ 和 NH⁻。一个较好的抗衡离子 X 是氯化物。应当指出无论偶极化合物的结构如何，当其溶于碱性溶液中时偶极化合物至少在某些适当的程度上以结构式 (B) 或通常称作内

盐或两性离子的形式存在。选用偶极化合物的形式 A 还是 B 仅仅是方便和可得到性的选择，而不影响偶极化合物的活性。可用于进行本发明的而不是用来限制本发明范围的偶极化合物的说明性例子有 Z=氮， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=R_3=R_4=$ 乙基；Z=氮， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=R_3=R_4=$ 甲基；Z=氮， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=$ 十六烷基， $R_3=R_4=$ 甲基；Z=氮， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=(CH_2)_3$ ， $R_2=R_3=R_4=$ 甲基；Z=氮， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=(CH_2)_3$ ， $R_2=$ 癸基， $R_3=R_4=$ 甲基；Z=氮， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=(CH_2)_6$ ， $R_2=R_3=R_4=$ 甲基；Z=氮， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=$ 可可脂(COCO)， $R_3=R_4=$ 甲基；Z=氮， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=$ 牛脂， $R_3=R_4=$ 甲基；Z=氮， $YH=SO_3H$ ， $R_1=H$ ， $R=(CH_2)_2$ ， $R_2=$ 牛脂， $R_3=R_4=$ 甲基， $X=Cl$ ；Z=氮， $YH=SO_3H$ ， $R_1=H$ ， $R=$ 牛脂， $R_2=R_3=R_4=$ 甲基， $X=Cl$ ；Z=氮， $YH=COOH$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=$ 牛脂， $R_3=R_4=$ 甲基， $X=Cl$ ；Z=氮， $YH=OH$ ， $R_1=H$ ， $R=(CH_2)_4$ ， $R_2=$ 癸基， $R_3=R_4=$ 甲基， $X=Cl$ ；Z=磷， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=R_3=R_4=$ 甲基；Z=磷， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=$ 癸基， $R_3=R_4=$ 甲基；Z=磷， $Y^-=COO^-$ ， $R_1=H$ ， $R=$ 癸基， $R_2=R_3=R_4=$ 甲基；Z=磷， $YH=COOH$ ， $R_1=H$ ， $R=(CH_2)_3$ ， $R_2=R_3=R_4=$ 甲基， $X=Cl$ ；Z=磷， $YH=COOH$ ， $R_1=H$ ， $R=CH_2$ ， $R_2=$ 可可脂， $R_3=R_4=$ 甲基， $X=Cl$ 。

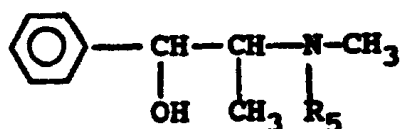
术语可可脂和牛脂指的是表 A 所示的直链烷基的混合物。该可可脂和牛脂的精确组成可根据原料的来源和纯度在表 A 所示的基础上稍微地变化。

表 A

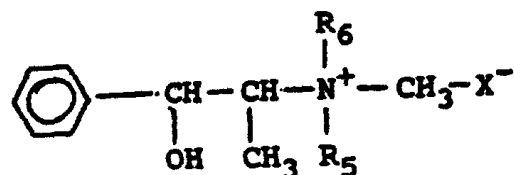
成分	可可脂 (%)	牛脂 (%)
C ₈	7.0	—
C ₁₀	6.0	—
C ₁₂	48.0	—
C ₁₄	19.0	3.5
C ₁₆	9.0	29.5
C ₁₈	<u>11.0</u>	<u>67.0</u>
总计	100.0	100.0

优选的偶极化合物是其中 R₃ 和 R₄ 都为含有约 5 至约 20 个碳原子的直链烷基的偶极化合物。最好的偶极化合物是 Z=氮, Y⁻=COO⁻, R₁=H, R=CH₂, R₂=R₃=R₄=甲基; 和 Z=氮, Y=COO⁻, R₁=H, R=CH₂, R₂=R₃=甲基, R₄=牛脂。

另一类优选的偶极化合物是麻黄碱化合物和麻黄碱盐。麻黄碱化合物具有如下结构式



当 R_5 是氢时，该化合物是麻黄碱。除了 R_5 是氢外， R_5 也可以是具有 1 至约 25 个碳原子的烷基。所述烷基的例子有甲基、乙基、丙基、癸基、十二烷基等。麻黄碱盐具有如下结构式



其中 R_5 是氢或具有 1 至约 25 个碳原子的烷基， R_6 是具有 1 至约 25 个碳原子的烷基、烷芳基或环烷基， X 是选自氢氧化物、氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的阴离子。麻黄碱是最好的偶极化合物。麻黄碱化合物和麻黄碱盐的混合物可用在本发明的实践中。

不论实际应用的偶极化合物如何，人们期望存在于碱性溶液中偶极化合物的浓度为约 0.1 至约 400 ppm，较好地约为 1 至约 100 ppm，最好为约 3 至约 20 ppm。

含硫烃馏分的脱硫可通过硫醇的氧化来完成。因此，氧化剂对反应的进行是必须的。空气是一种较好的氧化剂，尽管氧或其它含氧气体也可以使用将硫醇氧化成二硫化物至少需要化学计算量的氧（相对于硫醇的浓度），尽管常常使用过量的氧。在一些情况下，含硫烃馏分可能含有完成期望的脱硫所需的足够浓度的夹带空气或氧，但通常最好是于反应区引入空气。

含硫烃馏分的脱硫可用任何本领域所周知的适当方式完成，可用间歇方法，也可用连续方法。在间歇法中含硫烃馏分被引入到含碱性溶液的反应区，该碱性溶液中含有金属螯合物和偶极化合物。将空气引入其中或从中通过。最好，反应区安装有适当的搅拌器或其它混合

设备以得到紧密混合。在连续法中含有金属螯合物催化剂和偶极化合物的碱性溶液在有连续空气流存在下与含硫烃馏分逆流或顺流通过。在混合型方法中，反应区中含有碱性溶液、金属螯合物和偶极化合物，汽油和空气连续通过其中并且一般从反应区顶部除去。用于完成液/液方法设备的具体例子参见美国专利第 4, 019, 869, 4, 201, 626, 和 4, 234, 544, 这些专利被列为本文参考文献。

一般，所说的方法通常在环境温度下完成，尽管根据其中所用压力也可使用升高的温度但一般在 38—204 °C (100°—400° F) 范围内，而且通常在出现实际汽化的温度以下。高达 6890 kPa (1000 psi) 或更高的压力是可操作的，尽管在大气压力或接近大气压力下操作是适当的。

所说的方法也可以将含硫烃馏分与分散在吸附剂载体上的含有金属螯合物和偶极化合物的催化剂接触来完成。这指的是固定床脱硫。可用于本发明实践中的吸附载体可以是任何众所周知的、通常用作催化剂载体或载体物质的吸附剂物质。优选的吸附剂物质包括由木材、泥煤、褐煤、坚果壳、骨、和其它含碳材料干馏产生的各种活性炭，最好，这样的活性炭已经经过热处理或化学处理或经过两者同时处理从而形成增加了吸附能力的高度多孔颗粒结构，一般称作活性炭 (activated carbon) 或活性炭 (charcoal)。所说的吸附剂材料也包括天然存在的粘土和硅酸盐，例如硅藻土 (diatomaceous earth)、漂白土、硅藻土 (kieselguhr)、美国活性白土 (attapulgius clay)、长石、蒙脱石、多水高岭土、高岭土，等等；还包括天然存在或合成制备的

耐火无机氧化物例如氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化钽、氧化硼 (boria) 等等, 或它们的结合物如氧化硅—氧化铝、氧化硅—氧化锆、氧化铝—氧化锆, 等等。吸附剂载体在碱性反应条件下不溶于存在于处理区的石油馏分, 换句话说对该石油馏分是惰性的。活性炭 (charcoal), 特别是活性炭 (activated charcoal), 是优选的, 这是由于其对金属螯合物的容量及其在处理条件下的稳定性。

可沉积在载体上的金属螯合物是那些在上面液——液方法中已叙述的螯合物。同样, 所说的偶极化合物是上面所述的包括麻黄碱化合物和麻黄碱盐的偶极化合物。

金属螯合物组分和偶极化合物可以任何常规的或其它方便的方法分散在吸附剂载体上。这些组分可以从一种通常含水或醇溶液和/或其分散液同时或分别以及以任何期望的顺序分散到载体上。分散过程可用常规技术来完成, 由此将呈球状、丸状、片状、粒状或其它规则或不规则大小或形状的颗粒存在的载体在含水或醇溶液和/或分散液中浸湿、悬浮、沉浸一次或多次, 或浸泡从而将给定量的偶极化合物和金属螯合物组分分散在其上。一般, 偶极化合物以催化剂的 0.01—50% (重量), 最好 0.1—3% (重量) 浓度存在。通常, 可吸附在固体吸附剂上并形成稳定催化剂的金属螯合物特别是金属酞菁的量可高达催化剂的 25% (重量)。占催化剂量 (0.1—10% (重量) 范围的较小的量一般形成一种适当活性的催化剂。

一种优选的制备方法包含使用有蒸汽夹套的旋转干燥器。在干燥器中, 将吸附剂载体浸泡在含有期望组分的浸渍液和/或分散液中, 载体在其中通过该干燥器的旋转运动翻液。与翻液载体相接触的溶液的蒸发可通过于干燥器夹套中通入蒸汽来加快。总之, 可将最终复合

物在环境温度条件下干燥，或在烘箱中的较高温度下干燥，或通过流动的热气体干燥，或用任何其它适当的方法干燥从而得到合适的催化剂。

将偶极化合物和金属螯合物分散到固体吸附剂载体上的另一种方便的方法包括预先将载体安排在含硫烃馏分处理区或处理室做为固定床，然后使金属螯合物和偶极化合物溶液和/或分散液通过该固定床以便就地形成催化剂复合物。这种方法可使所说溶液和/或分散液循环一次或多次从而在吸附剂载体上获得期望浓度的偶极化合物和金属螯合物组分。在另一种方法中，所说的吸附剂载体可预先安排在所说处理区或处理室，此后将处理区或处理室用所说溶液和/或分散液充满并浸泡该载体一定时间。

用固定床催化剂将含硫烃馏分脱硫的方法在先有技术中已有描述。具体地说，温度和压力条件与上面所述液—液方法一样。先有技术也披露了（参见美国专利第4,033,860和4,337,147号）所说烃馏分可在有碱性物质通常是碱试剂的存在下处理。因此，通常先将载体催化剂用碱试剂的水溶液（如上所述）饱和，然后使该碱试剂通过与催化剂床连续或间歇（如果需要的话）接触，再与含硫烃馏分混合。氢氧化铵水溶液（如上所述）可用来代替碱溶液。所说水溶液还可包含有一种增溶剂从而增加硫醇的溶解度，例如，醇，特别是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等，也可以是酚、甲酚、等等。当使用增溶剂时最好是用甲醇，并且在碱溶液中可以适当地含有2—10%（体积）该增溶剂。进行这种处理过程的具体方案可参见美国专利第4,490,246和4,753,722号（在此列为参考文献）。

下面的实施例仅提供用来说明本发明，而不是对本发明的一般范

围进行过分的限制，其范围在后面的权利要求书中给出。

对照实施例 1

使用一搅拌接触器，该搅拌接触器包括一直径 89 mm (3.5 in) 高 152 mm (6 in) 的圆筒形玻璃容器，容器内装有与侧壁成 90° 的四块挡板。使用一空气驱动马达来驱动位于设备中央的桨式搅拌器。在转动时，该搅拌器桨叶从离挡板 12.7 mm (1/2 in) 处通过。这便导致了很高效率的单一类型的混合。

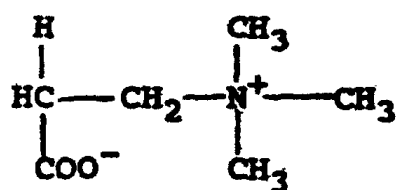
向上述设备中加入 50 毫升含有 30 ppm (重量) 苛性可溶四磺化酞菁钴的 8% 氢氧化钠水溶液和 200 毫升含有 1300 ppm (重量) 正辛基硫醇作为硫醇式硫的异辛烷。向该混合物中加入 20 ppm (重量) 由氯化烷基二甲基苄基铵和氯化二烷基甲基苄基铵 (由 Mason 化学公司得到, Maquat FL-76) 组成的季铵化合物的混合物，并搅拌该混合物。周期性地停止搅拌并从异辛烷层用吸移管取样。用滴定法分析这些试样含硫醇量并表示在表 1 的第二栏。

实施例 1

根据本发明进行对照实施例 1 中所述的试验，只是用异辛烷、酞菁钴和碱溶液的新鲜试样，且加入 20 ppm (重量) 的麻黄碱代替季铵化合物。这些结果列在表 1 的第三栏。

实施例 2

根据本发明进行对照实施例 1 中所述的试验，只是用异辛烷、酞菁钴和碱溶液的新鲜试样，且加入 20 ppm (重量) 的由 Aldrich 化学公司得到的具有如下结构式的内铵盐代替季铵化合物：



这些结果也列在表 1 的第四栏。

表 1
偶极化合物对硫醇氧化的影响

接触时间 (分钟)	硫醇转化%		
	季铵	麻黄碱	内铵盐
10	14	37	67
20	25	95	100
30	31	100	100
50	40	100	100
70	48	100	100
90	56	100	100

这些数据清楚地表明偶极化合物如麻黄碱和内铵盐的优良促进作用。