

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请
(19) 世界知识产权组织
国 际 局
(43) 国际公布日
2019 年 7 月 11 日 (11.07.2019)



(10) 国际公布号

WO 2019/134428 A1

- (51) 国际专利分类号 :
B01J 20/08 (2006.01) **C10G 25/00** (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01) **C10G 25/12** (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN2018/1 12828
- (22) 国际申请日 : 2018 年 10 月 30 日 (30. 10.2018)
- (25) 申请语言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 :
201810009078.8 2018 年 1 月 4 日 (04.01.2018) CN
201810500570.5 2018 年 5 月 23 日 (23.05.2018) CN
- (71) 申请人 : 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN] ; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号 ,Guangdong 510640 (CN)。迪普沃科技 (深圳) 有限公司 (DEEP PURE TECHNOLOGIES (SHENZHEN), LTD.) [CN/CN] ; 中国广东省深圳市南山区粤海街道科技路大冲新城花园 2 栋 1A 座 3101 ,Guangdong 518057 (CN)。
- (72) 发明人 : 肖静 (XIAO, Jing) ; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号 ,Guangdong 510640 (CN)。
杨翠婷 (YANG, Cuiting) ; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号 ,Guangdong 510640 (CN)。
董磊 (DONG, Lei) ; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号 ,Guangdong 510640 (CN)。
- (74) 代理人 : 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY) ; 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室 ,Guangdong 510620 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) Title : SUPPORTED HYDROXIDE GASOLINE DEEP ADSORPTION DESULFURIZING AGENT AND PREPARATION METHOD AND OXIDATION REGENERATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称 : 负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂及其制备方法与其氧化再生方法

(57) Abstract: A supported hydroxide gasoline deep adsorption desulfurizing agent and a preparation method and oxidation regeneration method therefor. The desulfurizing agent comprises a carrier and a metal hydroxide supported on the carrier, wherein the mass ratio of the metal hydroxide to the carrier is 5-30: 100. The preparation method comprises: dissolving a metal salt in water, adding the carrier and mixing uniformly, adjusting the pH value of the mixture with an alkaline regulator, filtering, and drying to obtain a supported gasoline adsorption desulfurizing agent. After adsorption desulfurization, separating the desulfurizing agent and the gasoline, immersing and washing the desulfurizing agent containing adsorbate in a regenerator containing an oxidizing agent, and then drying to obtain a regenerated desulfurizing agent. The supported hydroxide adsorption desulfurizing agent has the advantages of high selectivity, high desulfurization depth, no loss of octane number, and simple and convenient operation. The regeneration method can enable the regenerated desulfurizing agent after adsorption and desulfurization to have efficient absorption and desulfurizing capacity.

(57) 摘要 : 一种负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂、制备方法及氧化再生方法。脱硫剂包括载体以及负载在载体上的金属氢氧化物, 金属氢氧化物与载体的质量比为 5-30: 100。制备方法包括将金属盐溶于水, 再加入载体, 混合均匀后再用碱性调节剂调节混合物的 pH 值, 过滤、烘干得到负载型汽油吸附脱硫剂。吸附脱硫后, 分离脱硫剂与汽油, 将得到含吸附物脱硫剂在含氧化剂的再生剂中浸泡洗涤, 干燥后得到再生的脱硫剂。负载型氢氧化物吸附脱硫剂具有选择性高、较高的脱硫深度、辛烷值不损失且操作简单方便的优点, 再生方法能够使得吸附脱硫后的脱硫剂再生后具有有效吸附脱硫能力。

NA, RW ,SD ,SL ,ST ,SZ ,TZ, UG, ZM, ZW) ,欧亚 (AM ,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE ,DK ,EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE ,IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT ,
RO, RS ,SE ,SI ,SK ,SM ,TR) ,OAPI (BF ,BJ ,CF ,CG, CI,
CM ,GA ,GN ,GQ, GW, KM, ML, MR, NE ,SN ,TD ,TG)。

根据细则4. 17的声明 :

- 发明人资格 (细则4. 17(iv))

本国际公布 :

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂及其制备方法与其 氧化再生方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及汽油脱硫领域，具体涉及一种负载型氢氧化物高选择性汽油吸附深度脱硫剂及其制备方法。

[3] 背景技术

[4] 车用汽油在燃烧过程向环境排放大量的污染物，如SO₂、NO_x以及颗粒物PM2.5的排放等，对环境造成严重污染，随着人们对环境保护的日益重视，世界各国的新环保法规对汽油质量的要求愈加严格，2009年欧盟法规限制车用汽油的硫含量在1(Vg/g)以下(欧V标准)，我国已在2017年1月1日全国范围内全面实施硫含量不大于1(Vg/g)的车用汽油标准(国V)，如何有效的生产超低硫汽油已成为全球石化企业研究的一个重要课题。

[5] 当前，炼油厂主要使用的汽油脱硫技术是加氢脱硫，其存在的主要问题是：深度脱硫效率低，大量消耗氢气和能源，且深度加氢造成辛烷值损失大。吸附脱硫可在常温常压的条件下进行，不需要消耗氢气，能耗低，可对低硫油品进行高选择性深度脱硫，有望在深度脱硫的同时保持汽油辛烷值，可作为加氢脱硫技术的后续补充联用，从而实现高效的汽油深度脱硫。

[6] 美国Phillips石油公司开发的S-zorb工艺在临氢的条件下采用一种特定的吸附剂进行脱硫(US 5914292)。该工艺在反应过程中不产生H₂S，从而避免了与烯烃再次反应生成硫醇。然而该脱硫技术工艺需要临氢吸附，操作条件苛刻，脱硫反应要在较高温度和压力下进行，因此工艺过程复杂，投资操作成本高。

[7] IRVAD吸附脱硫工艺(US 5730860)采用多级流化床吸附塔，使用氧化铝基质选择性固体吸附剂处理液体烃类。该技术该吸附剂选择性不高，吸附硫容有限，而且再生过程相对复杂。CN1594505采用金属氧化物负载在氧化铝等载体制成硫吸附剂，可在常温常压下对劣质汽油吸附脱硫，但该技术处理后汽油里硫含量尚高于10(Vg/g)。

- [8] 因此，急需开发一种脱硫深度高、选择性高、辛烷值损失少而且操作灵活简单的汽油深度脱硫方法。
- [9] 发明内容
- [10] 本发明提供一种负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂及其制备方法与其氧化再生方法。
- [11] 本发明具体技术方案如下。
- [12] 负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂，包括载体以及负载在所述载体上的金属氢氧化物，所述金属氢氧化物与所述载体的质量比为5-30:100。
- [13] 进一步地，所述金属氢氧化物中的金属包括碱金属、碱土金属、铜、铁、锌、猛、招、铈、钴、镍、铬、钦、凡、锡中的一种以上。
- [14] 进一步地，所述载体为有机载体和无机载体中的一种以上，所述有机载体包括活性炭、焦炭、木炭和含碳分子筛中的一种以上，所述无机载体包括氧化硅、硅胶、氧化铝、粘土、硅酸铝、氧化硅-氧化铝、氧化钛、氧化锆、铝酸锌、钛酸锌、硅酸锌、铝酸钙、硅酸钙、硅酸镁、铝酸镁、钛酸镁、合成沸石和天然沸石中的一种以上。
- [15] 进一步地，金属氢氧化物为氢氧化锌、氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种以上。
- [16] 进一步地，所述金属氢氧化物为氢氧化锌与其他金属氢氧化物两种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物=5-15: 1-5，所述其他金属氢氧化物为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种；
- [17] 或者氢氧化锌与其他金属氢氧化物A、其他金属氢氧化物B三种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物A: 其他金属氢氧化物B=5-15 : 1-5: 1-5，所述其他金属氢氧化物A为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物B为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，且所述其他金属氢氧化物A和其他金属氢氧化物B不相同；
- [18] 或者为氢氧化锌与其他金属氢氧化物四种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物A: 其他金属氢氧化物B: 其他金属氢氧化物C

=5-15 : 1-5 : 1-5 : 1-5 ; 所述其他金属氢氧化物A为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物B为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物C为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，其中所述其他金属氢氧化物A、其他金属氢氧化物B、其他金属氢氧化物C各不相同。

[19] 一种负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂的制备方法，包括如下步骤：

[20] 步骤1：将金属盐溶于水中，再加入载体，进行混合均匀；

[21] 步骤2：再用碱性调节剂调节所述步骤1得到的混合物的pH值；

[22] 步骤3：过滤步骤2中得到的混合物，并将过滤后得到的固体在60-120℃下烘干，得到所述负载型氢氧化物高选择性汽油吸附深度脱硫剂。

[23] 上述方法中，在所述步骤1中，所述金属盐与所述载体的质量比为：金属盐：载体=3-30: 100。

[24] 上述方法中，所述步骤2中，调节所述pH值为8.5-14。

[25] 上述方法中，所述步骤2中，所述碱性调节剂包括氨水、氢氧化钠、氢氧化钙的一种或多种。

[26] 上述方法中，所述步骤3中，所述烘干的时间为3-7小时。

[27] 一种负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，包括如下步骤：

P 8] (1) 将负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后，通过分离方法将负载型氢氧化物脱硫剂与汽油分离，得到含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂，所述汽油包括硫化物；

[29] (2) 将所述含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂在含氧化剂的再生剂中20-250℃浸泡洗涤；

[30] (3) 将浸泡洗涤后的含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂在50-300℃干燥，得到再生负载型氢氧化物脱硫剂。

[31] 上述再生方法，所述含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂包括吸附物和负载型氢氧化物脱硫剂，所述吸附物包括硫化物；所述吸附物与所述负载型氢氧化物脱硫剂的质量比为0.0001-0.05:1。

- P2] 上述再生方法，所述负载型氢氧化物脱硫剂包括载体以及负载在所述载体上的金属氢氧化物，所述金属氢氧化物与所述载体的质量比为5-30:100。
- [33] 上述再生方法，所述硫化物包括硫醇。
- [34] 上述再生方法，所述氧化剂包括过氧化氢、氧气、有机过氧化物、臭氧、过硫酸钠、过硫酸铵和过硫酸钾中的一种以上。
- [35] 上述再生方法，所述氧化剂与所述硫化物的摩尔比例为0.5-50:1。
- [36] 上述再生方法，所述再生剂包括C1-C5的小分子脂肪醇、C2-C8的醚类、C3-C5的酮类、C2-C10的酯类、C1-C5的卤代烃类、C6-C8的芳烃化合物、水、水蒸气、C3-C25的脂肪烃、C2-C4腈、C1-C6酰胺中的一种以上。
- [37] 上述再生方法，所述再生剂与所述含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂的质量比1-100:1。
- [38] 上述再生方法，所述浸泡洗涤的温度为20-150°C。
- [39] 上述再生方法，所述干燥的温度为50-120°C。
- [40] 与现有技术相比，本发明的有益效果：
- [41] 本发明的负载型氢氧化物高选择性汽油吸附深度脱硫剂对于汽油中的硫醇脱出效果较高，与现有汽油脱硫方法相比，负载氢氧化物汽油深度脱硫吸附剂具有较高的脱硫深度、选择性高、辛烷值不损失且操作灵活简单方便的优点。
- [42] 本发明提供的氧化再生方法能够使得吸附脱硫后的负载型氢氧化物脱硫剂再生后具有有效吸附脱硫能力，具有非常好的再生效果。
- [43] 具体实施方式
- [44] 以下所述是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。
- [45] 负载型氢氧化物高选择性汽油吸附深度脱硫剂的制备实施例
- [46] 说明：在下述实施例中的负载型氢氧化物高选择性汽油吸附深度脱硫剂简称为脱硫剂。
- [47] 实施例1
- [48] 负载型氢氧化锌脱硫剂的制备

- [49] 将 0.2441 g ZnSO₄•H₂O 溶于 5 mL 水中，加入 0.5 g 氧化硅，超声 30min，用 5wt% NH₃•H₂O 将 pH 调至 10，室温搅拌 24h，水洗，60°C 干燥 6h，得到负载型氢氧化锌脱硫剂，脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 10:100。
- [50] 实施例 2
- [51] 负载型氢氧化铜脱硫剂的制备
- [52] 将 0.2097 g Cu(NO₃)₂•3H₂O 溶于 10 mL 水中，加入 0.5 g 硅酸钙，超声 30min，用 5wt% NH₃•H₂O 将 pH 调至 10，室温搅拌 24h，水洗，100°C 干燥 6h，得到负载型氢氧化铜脱硫剂，脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 10:100。
- [53] 实施例 3
- [54] 负载型氢氧化镁脱硫剂的制备
- [55] 将 0.2784 g 无水硫酸镁溶于 21 mL 水中，加入 0.5 g 氧化锆，超声 30min，用 5wt% NH₃•H₂O 将 pH 调至 11.5，室温搅拌 24h，水洗，120°C 干燥 6h，得到负载型氢氧化镁脱硫剂，脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 10:100。
- [56] 实施例 4
- [57] 负载型氢氧化钙脱硫剂的制备
- [58] 将 0.1540 g CaCl₂ 溶于 5 mL 水中，加入 0.5 g 钛酸镁，超声 30min，用 1mol/L NaOH 将 pH 调至 12，室温搅拌 3h，水洗，60°C 干燥 6h，得到负载型氢氧化钙脱硫剂，脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 10:100。
- [59] 实施例 5
- [60] 负载型氢氧化钴脱硫剂的制备
- [61] 将 0.2245 g COCl₂•6H₂O 溶于 30 mL 水中，加入 0.5 g 硅酸铝，超声 30min，用 1mol/L NaOH 将 pH 调至 12，室温搅拌 3h，水洗，60°C 干燥 6h，得到负载型氢氧化钴脱硫剂 A，脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 10:100。
- [62] 实施例 6
- [63] 负载型氢氧化钴脱硫剂的制备
- [64] 称取 0.0768 g CoCl₂•6H₂O 与烧杯中，加入 3 mL 去离子水搅拌 10min，后倒入 0.12 g

硅藻土超声搅拌 15min。之后逐滴滴加 5wt% 氨水将 pH 调至 9, 沉化 3h, 之后抽滤, 之后用去离子水水洗过滤, 置于 60°C 烘箱中干燥 6h, 得到负载型氢氧化钴脱硫剂 B, 脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 10:100。

[65] 实施例 7

[66] 负载型氢氧化镍脱硫剂的制备

[67] 称取 0.0769 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与烧杯中, 加入 18mL 去离子水搅拌 10min, 后倒入 0.12 g 氧化硅-氧化铝组合载体, 超声搅拌 15min。之后逐滴滴加 5wt% 氨水将 pH 调至 9, 沉化 3h, 之后用去离子水水洗过滤, 置于 60°C 烘箱中干燥 6h, 脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 10:100。

[68] 实施例 8

[69] 负载型氢氧化锌/氢氧化镍脱硫剂的制备

[70] 称取 0.2441 g $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.0769 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与烧杯中, 加入 70mL 去离子水搅拌 10min, 后倒入 0.63 g 氧化硅超声搅拌 30min。之后逐滴滴加 5wt% 氨水将 pH 调至 9.8, 沉化 3h, 之后用去离子水水洗过滤, 置于 60°C 烘箱中干燥 6h, 得到负载型氢氧化锌/氢氧化镍脱硫剂, 脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 25:100。

[71] 实施例 9

[72] 负载型氢氧化锌/氢氧化钙/氢氧化钴脱硫剂的制备

[73] 将 0.1221 g $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.077 g CaCl_2 、0.0384 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60mL 水中, 加入 0.56 g 氧化硅, 超声 30min, 用 5wt% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将 pH 调至 10, 室温搅拌 24h, 水洗, 60°C 干燥 6h, 得到负载型氢氧化锌/氢氧化钙/氢氧化钴脱硫剂, 脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 28:100。

[74] 实施例 10

[75] 负载型氢氧化铜/氢氧化镁/氢氧化钙/氢氧化钴脱硫剂的制备

[76] 将 0.1048 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.0643 g 无水硫酸镁、0.077 g CaCl_2 、0.0559 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 78mL 水中, 加入 0.75 g 硅酸钙, 超声 30min, 用 5wt% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将 pH 调至 10, 室温搅拌 24h, 水洗, 100°C 干燥 6h, 得到负载型氢氧化铜/氢氧化镁/氢氧化钙/氢氧化钴脱硫剂, 脱硫剂中金属氢氧化物与载体的质量比为 27:100。

[77] 对比实施例

[78] 对比例1：与实施例1相比，不同的是将pH值调节到pH=7.5，其他条件与实施例1相同，得到负载型脱硫剂D1。

[79] 对比例2：与实施例1相比，不同的是将干燥的温度调整为300℃，其他条件与实施例1相同，得到负载型脱硫剂D2。

[80] 模拟油品吸附脱硫的效果实施例

[81] 按模拟油品和脱硫剂的质量比为20:1的比例将油品和脱硫剂混合，在室温下吸附2小时达到吸附平衡。其中模拟油品中包括C5-C12的烷烃和硫醇。不同负载物及负载量对不同S含量汽油脱硫的数据见表1所述。不同负载物和不同负载量对模拟油品中的烯烃吸附结果如表2所述。其中表1和表2中10%Ca(OH)₂/氧化硅，表是氢氧化钙与载体的质量比为10%，也就是说负载物为氢氧化钙，负载量为10%，其他脱硫剂类似。

[82] 表1脱硫剂对模拟油品中硫的吸附

[表 1]

序号	吸附剂	模拟油品中S含量(ppm)	吸附容量 (mg S/g cat.)
1	10%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	500	7.25
2	10%Fe(OH) _x / 氧化硅	500	1.47
3	10%Cu(OH) ₂ / 氧化硅	500	3.17
4	10%Mn(OH) _x / 氧化硅	500	1.87
5	10%Ca(OH) ₂ / 氧化硅	500	1.16
6	10%Ni(OH) ₂ / 氧化硅	500	2.17
7	10%Co(OH) _x / 氧化硅	500	1.19
8	10%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	2500	24.04
9	10%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	5000	24.58
10	5%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	500	6.56
11	3%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	500	3.25
12	1%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	500	1.12

13	15%Zn(OH) ₂ / 氧化 硅	500	8.36
14	20%Zn(OH) ₂ / 氧化 硅	500	8.38
15	20%Zn(OH) ₂ / 硅藻 土	500	7.84
16	20%Zn(OH) ₂ / 氧化 镁	500	6.35
17	20%Zn(OH) ₂ / 硅酸 铝	500	7.29
18	25% 负载型氢氧化 锌 / 氢氧化镍脱硫 剂 / 氧化硅	500	8.54
19	28% 负载型氢氧化 锌 / 氢氧化钙 / 氢 氧化钴脱硫剂 / 氧 化硅	500	9.12
20	27% 负载型氢氧化 铜 / 氢氧化镁 / 氢 氧化钙 / 氢氧化钴 脱硫剂 / 氧化硅	500	8.25
21	CoPcS/C	500	0.012
22	10%Cu/ 氧化硅	500	0.51
23	10%Mn/ 氧化硅	500	0.31
24	10 %Zn/ 氧化硅	500	0.61

25	氧化硅	500	0.061
26	SY-15	500	0.087
27	ZSM	500	0.001
28	10%CuO/ 氧化硅	500	1.12
29	10%MnOx/ 氧化硅	500	1.15
30	10%ZnO/ 氧化硅	500	2.14
31	负载型脱硫剂 D1	500	4.21
32	负载型脱硫剂 D2	500	2.52

[83] 从表 1 中可以看 出 , 采用本发 明的金 属氢 氧化物 脱硫 对于模 拟油 品 中的 硫化 物 的吸 附效 果更 好。序 号 1-20 明显 比序 号 19-30 的效 果好。值得 一提 的是 , 13号 、 1 4号 、 18-20号 的效 果显 著 , 这说 明 , 这几 种脱 硫剂 异常 优 异。值得 一提 的是 , 31 号 和 32号 得到 的负 载型 脱硫 剂对 模拟 油品 中的 硫化 物的 吸附 效果 较差 , 这说 明 , 本发 明实 施例 中制 备脱 硫剂 的条 件对 于脱 硫剂 的效 果具 有重要 影响 。

[84] 表 2脱 硫剂 对模 拟油 品中 烯 烃 的吸 附

幽

序号	脱硫剂	吸附百分数 (%)
1	10%Ca(OH) ₂ / 氧化硅	10.98
2	10%Co(OH) _x / 氧化硅	0
3	10%Cu(OH) ₂ / 氧化硅	0
4	10%Fe(OH) _x / 氧化硅	3.32
5	10%Mg(OH) ₂ / 氧化硅	0
6	10%Mn(OH) _x / 氧化硅	26.26
7	10%Ni(OH) ₂ / 氧化硅	11.83
8	10%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	0
9	10%Zn(OH) ₂ / 硅藻土	1.54
10	10%Zn(OH) ₂ / 硅酸铝	2.12
11	25% 负载型氢氧化锌 / 氢氧化镍脱硫剂	0
12	28% 负载型氢氧化锌 / 氢氧化钙 / 氢氧化钴脱硫剂	0
13	27% 负载型氢氧化铜 / 氢氧化镁 / 氢氧化钙 / 氢氧化钴脱硫剂	0
14	CoPcS/C	58
15	10%Cu/ 氧化硅	49
16	10%Mn/ 氧化硅	53
17	10%Zn/ 氧化硅	53
18	氧化硅	54
19	SY-15	55

20	ZSM	38
21	10%CuO/ 氧化硅	64
22	10%MnO _x / 氧化硅	62
23	10%ZnO/ 氧化硅	67
24	负载型脱硫剂 D1	47
25	负载型脱硫剂 D2	56

[85] 从表 2 中可以看 出 , 各 种 脱 硫 剂 对 于 模 拟 油 品 中 的 烯 烃 吸 附 效 果 。 总 的 来 说 , 序 号 1-13 的 吸 附 百 分 数 较 序 号 14-25 要 低 很 多 , 其 中 2 号 、 3 号 、 5 号 、 8 、 11-13 号 的 脱 硫 剂 对 于 模 拟 油 品 中 的 烯 烃 的 吸 附 为 零 , 也 就 是 说 不 吸 附 烯 烃 , 因 而 不 会 降 低 汽 油 的 辛 烷 值 。 值 得 一 提 的 是 , 21 号 、 22 号 、 23 号 采 用 金 属 氧 化 物 负 载 在 载 体 上 得 到 的 脱 硫 剂 对 于 模 拟 油 品 中 的 烯 烃 吸 附 百 分 数 比 较 高 。 这 说 明 , 本 发 明 的 负 载 型 氢 氧 化 锌 脱 硫 剂 相 比 金 属 氧 化 物 更 好 地 保 障 了 汽 油 的 辛 烷 值 , 在 完 成 脱 硫 的 过 程 中 还 能 保 持 汽 油 品 质 。 值 得 一 提 的 是 , 24 号 和 25 号 得 到 的 负 载 型 脱 硫 剂 对 烯 烃 的 吸 附 量 同 样 比 较 高 , 这 说 明 , 本 发 明 实 施 例 中 制 备 脱 硫 剂 的 条 件 对 于 脱 硫 剂 的 效 果 具 有 重 要 影 响 。

[86] 汽 油 吸 附 脱 硫 的 效 果 实 施 例

[87] 以 硫 含 量 为 327 ppm 的 汽 油 为 例 , 将 汽 油 和 脱 硫 剂 的 质 量 比 为 20: 1 的 比 例 将 汽 油 和 脱 硫 剂 混 合 , 在 室 温 下 吸 附 2.5 小 时 达 到 吸 附 平 衡 。 不 同 负 载 物 及 负 载 量 对 汽 油 脱 硫 的 数据 见 表 3 所 述 。 不 同 负 载 物 和 不 同 负 载 量 对 汽 油 中 的 烯 烃 吸 附 结 果 如 表 4 所 述 。 其 中 表 3 和 表 4 中 10% Ca(OH)_x/ 氧 化 桂 , 表 是 氢 氧 化 钙 与 载 体 的 质 量 比 为 10% , 也 就 是 说 负 载 物 为 氢 氧 化 钙 , 负 载 量 为 10% , 其 他 脱 硫 剂 类 似 。

[88] 表 3 脱 硫 剂 对 汽 油 中 硫 的 吸 附

[表 3]

序号	吸附剂	吸附容量 (mg S/g cat.)
1	10%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	6.25
2	10%Fe(OH) _x / 氧化硅	1.07
3	10%Cu(OH) ₂ / 氧化硅	2.17
4	10%Mn(OH) _x / 氧化硅	1.27
5	10%Ca(OH) ₂ / 氧化硅	1.06
6	10%Ni(OH) ₂ / 氧化硅	1.37
7	10%Co(OH) _x / 氧化硅	0.89
8	5%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	4.56
9	3%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	1.02
10	1%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	0.03
11	15%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	7.26
12	20%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	8.02
13	20%Zn(OH) ₂ / 硅藻土	6.82
14	20%Zn(OH) ₂ / 氧化镁	5.33
15	20%Zn(OH) ₂ / 硅酸铝	6.09
16	25% 负载型氢氧化锌 / 氢氧化镍脱硫剂 / 氧化硅	7.57
17	28% 负载型氢氧化锌 / 氢氧化钙 / 氢氧化钴脱硫剂 / 氧化硅	8.18
18	27% 负载型氢氧化铜 / 氢氧化镁 / 氢氧化钙 / 氢氧化钴脱硫剂 / 氧化硅	7.15

19	CoPcS/C	0.021
20	10%Cu/ 氧化硅	0.41
21	10%Mn/ 氧化硅	0.21
22	10%Zn/ 氧化硅	0.42
23	氧化硅	0.048
24	SY-15	0.057
25	ZSM	0.001
26	10%CuO/ 氧化硅	1.01
27	10%MnO _x / 氧化硅	0.95
28	10%ZnO/ 氧化硅	2.03
29	负载型脱硫剂 D1	3.65
30	负载型脱硫剂 D2	1.89

[89] 表4 脱硫剂对汽油中烯烃的吸附

[表 4]

序号	吸附剂	吸附百分数 (%)
1	10%Ca(OH) ₂ / 氧化硅	10.21
2	10%Co(OH) _x / 氧化硅	0
3	10%Cu(OH) ₂ / 氧化硅	0
4	10%Fe(OH) _x / 氧化硅	2.95
5	10%Mg(OH) ₂ / 氧化硅	0
6	10%Mn(OH) _x / 氧化硅	23.12
7	10%Ni(OH) ₂ / 氧化硅	9.17
8	10%Zn(OH) ₂ / 氧化硅	0
9	25% 负载型氢氧化锌 / 氢 氧化镍脱硫剂 / 氧化硅	0
10	28% 负载型氢氧化锌 / 氢 氧化钙 / 氢氧化钴脱硫剂 / 氧化硅	0
11	27% 负载型氢氧化铜 / 氢 氧化镁 / 氢氧化钙 / 氢氧 化钴脱硫剂 / 氧化硅	0
12	CoPcS/C	60
13	10%Cu/ 氧化硅	45
14	10%Mn/ 氧化硅	58
15	10%Zn/ 氧化硅	61
16	氧化硅	51
17	SY-15	49
18	ZSM	58

19	10%CuO/ 氧化硅	65
20	10%MnO _x / 氧化硅	62
21	10%ZnO/ 氧化硅	61
22	负载型脱硫剂 D1	39
23	负载型脱硫剂 D2	52

[90] 从上述表3和表4中的结果可以看出，采用本发明的金属氢氧化物脱硫剂能够有效脱出硫醇，而且对于汽油中的烯烃的吸附量更低，对于保持汽油的辛烷值效果更好。值得一提的是，将表3中1号和28号吸附脱硫后的脱硫剂表面上吸附的含硫化物的成分溶解后检测，发现1号中的硫化物中含有硫醇，而28号中未检测到硫醇，这说明，本发明脱硫剂对于汽油中的硫醇具有高选择性吸附能力。

[91] 本实施例中提供一种负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，所述氧化再生方法包括步骤S100、步骤S200和步骤S300。各个步骤详细介绍如下。

[92] 步骤S100，将负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后，通过分离方法将负载型氢氧化物脱硫剂与汽油分离，得到含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂，所述汽油包括硫化物。可以理解的是，将负载型氢氧化物脱硫剂与汽油接触，在常温常压下发生吸附脱硫反应，得到脱硫汽油。分离方法包括但不限于通过气体吹扫、过滤、离心过滤等方法将负载型氢氧化物脱硫剂与汽油分离。

[93] 步骤S200，将所述含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂在含氧化剂的再生剂中20-50℃浸泡洗涤。包含氧化剂的再生剂可以较好的将负载型氢氧化物脱硫剂表面吸附的吸附物氧化洗脱，且不会影响负载型氢氧化物脱硫剂的性能，且在上述温度范围内能够保证负载型氢氧化物脱硫剂不失效。优选的，所述浸泡洗涤的温度为20-150℃。

[94] 步骤S300，将浸泡洗涤后的负载型氢氧化物脱硫剂在50-300℃干燥得到再生负载型氢氧化物脱硫剂。同样的，将负载型氢氧化物脱硫剂在上述温度范围内干燥，既可以将其表面上的再生剂在受热情况下挥发脱除，又能够保证其本身的吸附脱硫性能。所述干燥的温度为50-120℃。

- [95] 本发明实施例提供的氧化再生方法能够使得吸附脱硫后的负载型氢氧化物脱硫剂再生后具有有效吸附脱硫能力，具有非常好的再生效果。
- [96] 在进一步的实施例中，所述含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂包括吸附物和负载型氢氧化物脱硫剂，所述吸附物包括所述硫化物；所述吸附物与所述负载型氢氧化物脱硫剂的质量比为0.0001-0.05:1。在上述质量比范围内的含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂经过本发明氧化再生方法后，得到再生后的负载型氢氧化物脱硫剂具有较好的吸附脱硫能力。
- [97] 在进一步的实施例中，所述负载型氢氧化物脱硫剂包括载体以及负载在所述载体上的金属氢氧化物，所述金属氢氧化物与所述载体的质量比为5-30:100。本发明的氧化再生方法优选的是针对上述负载型氢氧化物脱硫剂的再生方法，不仅能够达到有效再生的目的，还能够保证再生后的负载型氢氧化物脱硫剂仍然能够有效吸附脱出硫化物，还能保证汽油辛烷值的效果。
- [98] 在进一步的实施例中，所述金属氢氧化物中的金属包括碱金属、碱土金属、铜、铁、锌、锰、铝、铈、钴、镍、铬、钛、钒、锡中的一种或多种。采用金属氢氧化物吸附催化汽油中的硫化物，不仅能够有效吸附脱出硫化物，还能保证汽油辛烷值。
- [99] 在进一步的实施例中，所述载体为有机载体和无机载体中的一种或两种，所述有机载体包括活性炭、焦炭、木炭和含碳分子筛中的一种或多种，所述无机载体包括氧化硅、硅胶、氧化铝、粘土、硅酸铝、氧化硅-氧化铝、氧化钛、氧化锆、铝酸锌、钛酸锌、硅酸锌、铝酸钙、硅酸钙、硅酸镁、铝酸镁、钛酸镁、合成沸石和天然沸石中的一种或多种。
- [100] 在进一步的实施例中，所述粘土包括活性白土、瓷土、硅藻土、和高岭土中的一种或多种。
- [101] 在进一步的实施例中，所述金属氢氧化物为氢氧化锌、氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种或多种。采用这几种金属氢氧化物，对于汽油中的硫醇脱出效果最佳。
- [102] 在进一步的实施例中，所述金属氢氧化物为氢氧化锌与其他金属氢氧化物两种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物=5-15: 1-5，所述其他金属氢

氧化物为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种。或者氢氧化锌与其他金属氢氧化物三种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物A：其他金属氢氧化物B=5-15: 1-5: 1-5，所述其他金属氢氧化物A为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物B为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，且所述其他金属氢氧化物A和其他金属氢氧化物B不相同。

[103] 或者为氢氧化锌与其他金属氢氧化物四种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物A：其他金属氢氧化物B：其他金属氢氧化物C
=5-15 : 1-5 : 1-5 : 1-5；所述其他金属氢氧化物A为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物B为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物C为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，其中所述其他金属氢氧化物A、其他金属氢氧化物B、其他金属氢氧化物C各不相同。

[104] 上述将氢氧化锌与其他金属氢氧化物复配负载在载体上，对于汽油中吸附脱硫效果较优，且能使复配的两个或两种以上的金属氢氧化物能够相互协作发挥催化吸附脱硫作用。

[105] 本发明的氧化再生方法对于上述优选的负载型氢氧化物脱硫剂具有优异的效果。

[106] 在进一步的实施例中，所述硫化物包括硫醇。本发明中的负载型金属脱硫剂对于硫醇具有较好的吸附效果，且通过本发明的氧化再生方法后仍然对硫醇具有较佳的吸附脱出效果。

[107] 在进一步的实施例中，所述氧化剂包括过氧化氢、氧气、有机过氧化物、臭氧、过硫酸钠、过硫酸铵和过硫酸钾中的一种或多种。可以理解的是，有机过氧化物包括含氢过氧化物(R₁OOH)、二烷基过氧化物(私0011₂)、二酰基过氧化物(R₁COOOOCR₂)、过氧酯(R₁COOOR₂)、过碳酸酯(R₁OCOOOCOR₂)及酮过氧化物的一种或多种组合。采用上述氧化剂对含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂中的吸附物具有较佳的氧化效果，例如氧化剂将硫醇进行氧化，氧化后的硫醇对负载型氢氧化物脱硫剂表面的吸附力降低，可以有效被脱除。

[108] 在进一步的实施例中，所述氧化剂与所述硫化物的摩尔比例为0.5~50:1。在该摩尔比例范围内能够使氧化剂对硫化物的作用效果最佳。优选的，所述氧化剂与所述硫化物的摩尔比例为1:1。

[109] 在进一步的实施例中，所述再生剂包括C1-C5的小分子脂肪醇、C2-C8的醚类、C3-C5的酮类、C2-C10的酯类、C1-C5的卤代烃类、C6-C8的芳烃化合物、水、水蒸气、C3-C25的脂肪烃、C2-C4腈、C1-C6酰胺中的一种或多种。优选的，所述再生剂为正辛烷、乙醇、乙腈、甲醇、水。在上述再生剂中能够使被氧化后的吸附物更好的溶解在再生剂中，且不会破坏负载型氢氧化物脱硫剂本身性能。

[110] 可以理解的是，更优选的氧化剂和再生剂的组合为双氧水/正辛烷、异丙苯基过氧化氢/正辛烷、双氧水/乙醇、双氧水/乙腈、双氧水/正丁醇、双氧水/甲醇组合，在上述组合中的氧化剂和再生剂配合使用使得负载型氢氧化物脱硫剂的再生效果较优。

[111] 在进一步的实施例中，所述再生剂与所述含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂的质量比1-100:1。在该质量比范围内使得再生剂对含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂的浸泡效果较优，再生剂少于上述范围内，氧化溶解硫化物不足，效果不佳，再生剂大于上述范围内，再生剂会对负载型氢氧化物脱硫剂中的氢氧化物具有一定的损坏影响，进而使再后的负载型氢氧化物脱硫剂的脱硫效果不佳。

[112] 下面通过具体实施例来说明本发明的有益效果。

[113] 负载型氢氧化锌脱硫剂的制备

[114] 将0.2441g ZnSO₄·H₂O溶于5mL水中，加入0.5g氧化硅，超声30min，用5wt% NH₃·H₂O将pH调至10，室温搅拌24h，水洗，60℃干燥6h，得到负载型氢氧化锌脱硫剂，脱硫剂中金属氢氧化锌与氧化硅载体的质量比为10:100。

[115] 汽油脱硫醇效果实验

[116] 按含500ppm硫醇的模拟油品和脱硫剂的质量比为100:1的比例将油品和脱硫剂混合，在室温下吸附2小时达到吸附平衡，离心分离得到吸附饱和的含吸附物负载型氢氧化锌脱硫剂和脱硫醇油品，测试脱硫醇油品中硫含量。

[117] 氧化再生实验

[118] 下述 O/S 比表示氧化剂和硫化物的摩尔比。

[119] 实施例 11

[120] 双氧水正辛烷溶液再生

[121] 将 0.14 g 吸附饱和的含吸附物负载型氢氧化锌脱硫剂置于 10ml 正辛烷溶液中，按照 O/S 比 1:1 加入 11~1 30% H₂O₂ 溶液，常温下搅拌 60 min，抽滤，微量乙醇洗涤，100°C 干燥，对再生后的负载型氢氧化锌脱硫剂进行脱硫醇效果实验。

[122] 实施例 12

[123] 异丙苯基过氧化氢正辛烷溶液再生

[124] 将 0.14 g 吸附饱和的含吸附物负载型氢氧化锌脱硫剂置于 10ml 正辛烷溶液中，按照 O/S 比 1:1 加入 20μl 80% 异丙苯基过氧化氢溶液，常温下搅拌 60 min，抽滤，微量乙醇洗涤，100°C 干燥。

[125] 实施例 13

[126] 双氧水乙醇溶液再生

[127] 将 0.14 g 吸附饱和的含吸附物负载型氢氧化锌脱硫剂置于 10ml 乙醇溶液中，按照 O/S 比 1:1 加入 11pl 30% H₂O₂ 溶液，常温下搅拌 60 min，抽滤，微量乙醇洗涤，100°C 干燥。

[128] 实施例 14

[129] 双氧水乙腈溶液再生

[130] 将 0.14 g 吸附饱和的含吸附物负载型氢氧化锌脱硫剂置于 10ml 乙腈溶液中，按照 O/S 比 1:1 加入 11pl 30% H₂O₂ 溶液，常温下搅拌 60 min，抽滤，微量乙醇洗涤，100°C 干燥。

[131] 实施例 15

[132] 乙腈溶液再生

[133] 将 0.14 g 吸附饱和的脱硫剂置于 10ml 乙腈溶液中，常温下搅拌 60 min，抽滤，微量乙醇洗涤，100°C 干燥。

[134] 实施例 16

[135] 双氧水水溶液再生

[136] 将 0.14 g 吸附饱和的脱硫剂置于 $10\text{ml} \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ 的双氧水水溶液，在 80 °C 搅拌 60 min，抽滤，去离子水洗涤，100 °C 干燥。

[137] 实施例 17

[138] 双氧水甲醇溶液再生

[139] 将 0.14 g 吸附饱和的脱硫剂置于 10ml 甲醇溶液中，加入 11~1 30% H_2O_2 溶液，50 °C 回流搅拌 60 min，抽滤，甲醇洗涤，100 °C 干燥。

[140] 实施例 18

[141] 双氧水正丁醇溶液再生

[142] 将 0.14 g 吸附饱和的脱硫剂置于 10ml 正丁醇溶液中，加入 1lpl 30% H_2O_2 溶液，50 °C 搅拌 60 min，抽滤，甲醇洗涤，100 °C 干燥。

[143] 氧化再生效果

[144] 上述实施例 11- 实施例 18 中的 8 种再生方法得到的再生脱硫剂再循环加入到含硫汽油中进行吸附脱硫，最后测的脱硫效果数据如表 1 所示。其中 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}$ 脱除率是指检测用脱硫剂脱硫后的汽油中的硫醇含量减少量和未脱硫前的汽油中的硫醇含量比。循环次数是脱硫剂脱硫的次数，例如，循环次数为 0 表示，新制备的脱硫剂直接对汽油脱硫，循环次数为 1 表示，脱硫剂为经过 1 次氧化再生后直接对汽油脱硫，循环次数为 2 表示，脱硫剂在经过 2 次氧化再生后对汽油脱硫。

[145] 表 1

[表 5]

序号	实施例	循环次数C ₇ H ₁₆ S脱除率%					
0	1	2	3	4	5		
1	实施例1 1	52	44				
2	实施例1 2	52	35	29	36		
3	实施例1 3	52	47	40	37		
4	实施例1 4	52	49	46	50	40	44
5	实施例1 5	52	27	33			
6	实施例1 6	52	48	51	55		
7	实施例1 7	52	55	58	56		
8	实施例1 8	52	49	54	56		

[146] 从上述表 1 中可以看 出 , 除了实施例 15 以外 , 其他实施例 中的脱硫剂 氧化再生后均具有较 好的脱硫效果 , 其中实施例 ₁₄ 中 5 次循环后仍然具有较 好的脱硫效果 , 实施例 16- 实施例 18 中氧化再生后的脱硫效果还有比第一次脱硫效果更好。值得 一提的是 , 在实施例 17 中的脱硫效果最佳。实施例 15 中没有采用 氧化剂和再生剂配合使用 , 所以效果不理想。

[147] 对比实施例

[148] 下面在实施例 17 的基础上设定对比实施例 , 请检测氧化再生效果。

[149] 表 2 氧化剂 : $C_7H_{16}S$ 摩尔比例对比效果

[表 6]

序号	实施例	氧化剂: $C_7H_{16}S$	脱除率%
1	实施例17	1:1	55
2	对比例1	20:1	50
3	对比例2	50:1	51
4	对比例3	80:1	36
5	对比例4	0.4:1	34
6	对比例5	100:1	29
7	对比例6	0.01:1	15
8	对比例7	0.1:1	25

[150] 上述表2是指在实施例 17 的基础上 , 将氧化剂和硫醇的比例进行调整 , 其他条件不变。从表2结果可以看出 , 实施例 17 和对比例 1-2 的脱除率比较好 , 而对比例 3-7 中氧化剂和硫醇的比例使得最终的脱除率降低。

[151] 表 3 再生剂 : 脱硫剂质量比例对比效果

[表 7]

序号	实施例	再生剂: 脱硫剂	脱除率%
1	实施例17	71:1	55
2	对比例18	100:1	56
3	对比例9	120:1	56
4	对比例10	30:1	46
5	对比例11	1:1	30
6	对比例12	0.5:1	20
7	对比例13	0.1:1	16

[152] 上述表3是指在实施例17的基础上，将再生剂和负载型氢氧化锌脱硫剂的比例进行调整，其他条件不变。从表3结果可以看出实施例17和对比例8-10的脱除率比较好，但再生剂与脱硫剂大于100:1对再生效果无提升而对比例11-13中再生剂与脱硫剂的比例使得最终的脱除率降低。

[153] 表4浸泡洗涤温度和干燥温度对比效果

[表8]

序号	实施例	浸泡洗涤温度 °c	干燥温度 °c	脱除率 %
1	实施例16	80	100	52
2	对比例15	80	110	50
3	对比例16	80	200	48
4	对比例17	80	300	40
5	对比例18	80	350	26
6	对比例19	80	45	35
7	对比例20	80	40	32
8	对比例21	150	100	51
9	对比例22	180	100	48
10	对比例23	270	100	26
11	对比例24	300	100	15
12	对比例25	10	100	34

[154] 表4中，对比例15-对比例20是在实施例16的基础上，浸泡洗涤的温度不变和其他条件不变，将干燥的温度进行变化对比，可以看出对比例18-20的脱除效率并不理想，这是由于高温后对负载型氢氧化锌脱硫剂的性能具有损伤。对比例21-25是在实施例16的基础上，干燥的温度不变和其他条件不变，将浸泡洗涤的温度进行变化对比，可以看出对比例23-25的效果并不理想。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种依赖环境湿度差的光催化发电装置，其特征在于，包括湿度差驱动的光催化发电单元、蓄电组件（5）以及太阳光收集发射组件（4）；
1、负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂，其特征在于，包括载体以及负载在所述载体上的金属氢氧化物，所述金属氢氧化物与所述载体的质量比为 5-30: 100。
[权利要求 2] 如权利要求 1 所述 负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂，其特征在于，所述金属氢氧化物中的金属包括碱金属、碱土金属、铜、铁、锌、猛、招、铈、钴、镓、络、钦、凡、锡中的一种以上。
[权利要求 3] 如权利要求 1 所述 负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂，其特征在于，所述载体为有机载体和无机载体中的一种以上，所述有机载体包括活性炭、焦炭、木炭和含碳分子筛中的一种以上，所述无机载体包括氧化硅、硅胶、氧化铝、粘土、硅酸铝、氧化硅-氧化铝、氧化钛、氧化锆、铝酸锌、钛酸锌、硅酸锌、铝酸钙、硅酸钙、硅酸镁、铝酸镁、钛酸镁、合成沸石和天然沸石中的一种以上。
[权利要求 4] 如权利要求 2 所述 负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂，其特征在于，金属氢氧化物为氢氧化锌、氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种以上。
[权利要求 5] 如权利要求 2 所述 负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂，其特征在于，所述金属氢氧化物为氢氧化锌与其他金属氢氧化物两种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物=5-15: 1-5，所述其他金属氢氧化物为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种；或者氢氧化锌与其他金属氢氧化物 A、其他金属氢氧化物 B 三种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物 A: 其他金属氢氧化物 B=5-15 : 1-5 : 1-5，所述其他金属氢氧化物 A 为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物

B为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，且所述其他金属氢氧化物A和其他金属氢氧化物B不相同；或者为氢氧化锌与其他金属氢氧化物四种复配，按质量比为，氢氧化锌：其他金属氢氧化物A：其他金属氢氧化物B：其他金属氢氧化物C=5-15：1-5：1-5：1-5；所述其他金属氢氧化物A为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物B为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，所述其他金属氢氧化物C为氢氧化铜、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钴、氢氧化镍中的一种，其中所述其他金属氢氧化物A、其他金属氢氧化物B、其他金属氢氧化物C各不相同。

[权利要求 6] 一种负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤1：将金属盐溶于水中，再加入载体，进行混合均匀；
步骤2：再用碱性调节剂调节所述步骤1得到的混合物的pH值；
步骤3：过滤步骤2中得到的混合物，并将过滤后得到的固体在60-120℃下烘干，得到所述负载型氢氧化物高选择性汽油吸附深度脱硫剂。

[权利要求 7] 如权利要求6所述的制备方法，其特征在于，在所述步骤1中，所述金属盐与所述载体的质量比为：金属盐：载体=3-30：100。

[权利要求 8] 如权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤2中，调节所述pH值为8.5-14。

[权利要求 9] 如权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤2中，所述碱性调节剂包括氨水、氢氧化钠、氢氧化钙的一种或多种。

[权利要求 10] 如权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤3中，所述烘干的时间为3-7小时。

[权利要求 11] 一种负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后，通过分离方法将负载型氢氧化物脱硫剂与汽油分离，得到含吸附物负载型氢氧化物

脱硫剂，所述汽油包括硫化物；

(2) 将所述含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂在含氧化剂的再生剂中2

0-250°C浸泡洗涤；

(3) 将浸泡洗涤后的含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂在50-300°C干燥，得到再生负载型氢氧化物脱硫剂。

[权利要求 12]

如权利要求11所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述含吸附物负载型氢氧化物脱硫剂包括吸附物和负载型氢氧化物脱硫剂，所述吸附物包括硫化物；所述吸附物与所述负载型氢氧化物脱硫剂的质量比为0.0001-0.05:1。

[权利要求 13]

如权利要求12所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述负载型氢氧化物脱硫剂包括载体以及负载在所述载体上的金属氢氧化物，所述金属氢氧化物与所述载体的质量比为5-30:100。

[权利要求 14]

如权利要求12所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述硫化物包括硫醇。

[权利要求 15]

如权利要求11所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述氧化剂包括过氧化氢、氧气、有机过氧化物、臭氧、过硫酸钠、过硫酸铵和过硫酸钾中的一种以上。

[权利要求 16]

如权利要求12所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述氧化剂与所述硫化物的摩尔比例为0.5-50:1。

[权利要求 17]

如权利要求11所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述再生剂包括C1-C5的小分子脂肪醇、C2-C8的醚类、C3-C5的酮类、C2-C10的酯类、C1-C5的卤代烃类、C6-C8的芳烃化合物、水、水蒸气、C3-C25的脂肪烃、C2-C4腈、C1-C6酰胺中的一种以上。

[权利要求 18]

如权利要求11所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述再生剂与所述含吸附物负载型氢氧化物

脱硫剂的质量比 1-100: 1。

[权利要求 19] 如权利要求 11所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述浸泡洗涤的温度为 20-150 °C。

[权利要求 20] 如权利要求 11所述负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法，其特征在于，所述干燥的温度为 50-120 °C。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/112828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/08(2006.01)1 ; B01J 20/32(2006.01)i ; B01J 20/34(2006.01)1 ; C10G 25/00(2006.01)1 ; C10G 25/12(2006.01)1

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J20/-, C10G25/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 吸附剂, 脱硫, 硫, 汽油, 烃, 负载, 载体, 氢氧化物, 氢氧化锌, 碱, 再生, 氧化, absorbent, desulfur+, sulfur, sulphur, gasoline, hydrocarbon, load+, carrier, hydroxide, zinc hydroxide, alkali, regenerat+, oxid+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108187605 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY ET AL.) 22 June 2018 (2018-06-22) claims 1-10	1-10
PX	CN 108704630 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY ET AL.) 26 October 2018 (2018-10-26) claims 1-10	11-20
X	CN 1193041 A (HIGH-NEW TECH. DEVELOPMENT DEPARTMENT, FUSHUN CITY) 16 September 1998 (1998-09-16) description, p. 1, paragraph 4 to p. 3, paragraph 1	1-10
X	CN 101524641 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORPORATION ET AL.) 09 September 2009 (2009-09-09) description, p. 2, paragraph 7 to p. 3, paragraph 8	11-20
X	CN 104667872 A (JIANGSU ZHUHAI ACTIVATED CARBON CO., LTD.) 03 June 2015 (2015-06-03) claims 1-6	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 07 January 2019	Date of mailing of the international search report 18 January 2019
Name and mailing address of the ISA/CN State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China	Authorized officer
Faxsimile No. (86-10)62019451	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/112828**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101134908 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION ET AL.) 05 March 2008 (2008-03-05) entire document	1-22
A	CN 103977757 A (ANHUI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 13 August 2014 (2014-08-13) entire document	1-22
A	CN 101314726 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION ET AL.) 03 December 2008 (2008-12-03) entire document	1-22
A	CN 102773068 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION ET AL.) 14 November 2012 (2012-11-14) entire document	1-22
A	US 2006283780 A1 (SUD-CHEMIE INC.) 21 December 2006 (2006-12-21) entire document	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/112828**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- [1] Claims 1-5 relate to a supported hydroxide gasoline deep adsorption desulfurizing agent, claims 6-10 relate to a method for preparing a supported hydroxide gasoline deep adsorption desulfurizing agent, and claims 11-20 relate to an oxidation regeneration method for a supported hydroxide desulfurizing agent after being applied to gasoline adsorption desulfurization.
- [2] Since the same or corresponding specific technical features do not exist between the groups of claims, the above three inventions do not comply with the requirement of unity of invention as defined in PCT Rule 13.1.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/112828

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108187605	A	22 June 2018		None		
CN	108704630	A	26 October 2018		None		
CN	1193041	A	16 September 1998		None		
CN	101524641	A	09 September 2009	CN	101524641	B	06 April 2011
CN	104667872	A	03 June 2015	CN	104667872	B	08 March 2017
CN	101134908	A	05 March 2008	CN	101134908	B	18 July 2012
CN	103977757	A	13 August 2014	CN	103977757	B	07 October 2015
CN	101314726	A	03 December 2008	CN	101314726	B	09 January 2013
CN	102773068	A	14 November 2012	CN	102773036	B	17 September 2014
US	2006283780	A1	21 December 2006	WO	2007021554	A3	03 May 2007
				WO	2007021554	A2	22 February 2007

A. 主题的分类		
B01J 20/08 (2006. 01) i; B01J 20/32 (2006. 01) i; B01J 20/34 (2006. 01) i; C10G 25/00 (2006. 01) i; C10G 25/12 (2006. 01) i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J20/-, C10G25/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 吸附剂, 脱硫, 硫, 汽油, 径, 负载, 载体, 氢氧化物, 氢氧化锌, 碱, 再生, 氧化, absorbent, desulfur+, sulfur, sulphur, gasoline, hydrocarbon, load+, carrier, hydroxide, zinc hydroxide, alkali, regenerat+, oxid+		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 108187605 A (华南理工大学等) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 108704630 A (华南理工大学等) 2018年 10月 26日 (2018 - 10 - 26) 权利要求1-10	11-20
X	CN 1193041 A (抚顺市高新技术开发服务部) 1998年 9月 16日 (1998 - 09 - 16) 说明书第1页第4段至第3页第1段	1-10
X	CN 101524641 A (中国海洋石油总公司等) 2009年 9月 9日 (2009 - 09 - 09) 说明书第2页第7段至第3页第8段	11-20
X	CN 104667872 A (江苏竹海活性炭有限公司) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 权利要求1-6	1-5
A	CN 101134908 A (中国石油化工股份有限公司等) 2008年 3月 5日 (2008 - 03 - 05) 全文	1-22
A	CN 103977757 A (安徽理工大学) 2014年 8月 13日 (2014 - 08 - 13) 全文	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在c栏的续页中列出。		<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>		
国际检索实际完成的日期 2019年 1月 7日		国际检索报告邮寄日期 2019年 1月 18日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10) 62019451		受权官员 韩翻珍 电话号码 (86-10) 62084854

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/112828

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101314726 A (中国石油化工股份有限公司等) 2008年 12月 3日 (2008 - 12 - 03) 全文	1-22
A	CN 102773068 A (中国石油化工股份有限公司等) 2012年 11月 14日 (2012 - 11 - 14) 全文	1-22
A	US 2006283780 A1 (SUD-CHEMIE INC) 2006年 12月 21日 (2006 - 12 - 21) 全文	1-22

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/112828

第111栏 缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明，即：

- [1] 权利要求1-5涉及负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂，权利要求6-10涉及一种负载型氢氧化物汽油深度吸附脱硫剂的制备方法，权利要求11-20涉及一种负载型氢氧化物脱硫剂用于汽油吸附脱硫后的氧化再生方法。
- [2] 由于各组权利要求之间不存在相同或相应的特定技术特征，因而上述三项发明缺乏单一性，不符合PCT细则13条的规定。

1. 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费，本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。
2. 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索，本单位未通知缴纳任何加费。
3. 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费，本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求，具体地说，是权利要求：

4. 申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此，本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明；包含该发明的权利要求是：

对异议的意见

- 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，适用时，缴纳了异议费。
- 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。
- 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/112828

检索报告引用的专利文件		公布日 (年/月/日)		同族专利		公布日 (年/月/日)	
CN	108187605	A	2018年 6月 22日	无			
CN	108704630	A	2018年 10月 26日	无			
CN	1193041	A	1998年 9月 16日	无			
CN	101524641	A	2009年 9月 9日	CN	101524641	B	2011年 4月 6日
CN	104667872	A	2015年 6月 3日	CN	104667872	B	2017年 3月 8日
CN	101134908	A	2008年 3月 5日	CN	101134908	B	2012年 7月 18日
CN	103977757	A	2014年 8月 13日	CN	103977757	B	2015年 10月 7日
CN	101314726	A	2008年 12月 3日	CN	101314726	B	2013年 1月 9日
CN	102773068	A	2012年 11月 14日	CN	102773036	B	2014年 9月 17日
US	2006283780	A1	2006年 12月 21日	WO	2007021554	A3	2007年 5月 3日
				WO	2007021554	A2	2007年 2月 22日