



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013124189/04, 27.05.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.05.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.05.2013

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2014 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.02.2015 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Очистка технологических газов, Под ред. Т. А. Семеновой, И. Л. Лейтеса, М., Химия, 1977, 488с. RU 2230096 C1, 10.06.2004. RU 2224006 C1, 20.02.2004. US 6843907 B1, 18.01.2005

Адрес для переписки:

607650, Нижегородская обл., г. Кстово, промзона,
ООО "ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез",
Ведущему инженеру по патентной работе
ОСипР Олейник Э.Е.

(72) Автор(ы):

Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),
Агаджанян Светлана Ивановна (RU),
Хамидуллина Лейсан Шамилевна (RU),
Коваленко Алексей Николаевич (RU),
Карпов Николай Владимирович (RU),
Абрамов Дмитрий Петрович (RU),
Рыков Роман Владимирович (RU),
Васильев Герман Григорьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез"
(ООО "ЛУКОЙЛ-
Нижегороднефтеоргсинтез") (RU),
Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ОТ КАРБОНИЛСУЛЬФИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области очистки углеводородов от сернистых соединений и может быть использовано в нефтяной, газовой и нефтехимической отраслях промышленности. Изобретение касается способа очистки легкого углеводородного сырья от карбонилсульфида путем его разложения в углеводороде щелочным реагентом с последующим отделением насыщенного сульфидными соединениями щелочного реагента и его окислительной регенерацией обработкой кислородом воздуха в присутствии катализатора окисления сернистых соединений. В качестве щелочного реагента используют промотор, содержащий водный раствор щелочи (NaOH, KOH) и водорастворимые полярные органические соединения, образующиеся при обработке продуктов

взаимодействия щелочи с кислыми примесями углеводородных фракций кислородом воздуха в присутствии катализатора на полимерной основе. Окислительную регенерацию щелочного реагента, насыщенного сернистыми соединениями, ведут обработкой кислородом воздуха при температуре 30-80°C и давлении до 3,0 МПа в присутствии катализаторов на полимерном носителе, при этом указанный щелочной реагент (промотор) имеет общую щелочность не менее 5 мас.% и содержание водорастворимых полярных соединений и кислых примесей в нем составляет не менее 1,7 мас.%. Технический результат - повышение степени очистки сжиженных углеводородных газов, в частности пропан-пропиленовой фракции, от карбонилсульфида (COS). 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C10G 19/02 (2006.01)
C10G 19/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013124189/04, 27.05.2013**(24) Effective date for property rights:
27.05.2013

Priority:

(22) Date of filing: **27.05.2013**(43) Application published: **10.12.2014** Bull. № 34(45) Date of publication: **10.02.2015** Bull. № 4

Mail address:

**607650, Nizhegorodskaja obl., g. Kstovo, promzona,
OOO "LUKOJL-Nizhegorodnefteorgsintez",
Vedushchemu inzheneru po patentnoj rabote OSiPR
Olejnik Eh.E.**

(72) Inventor(s):

**Akhmadullin Renat Maratovich (RU),
Akhmadullina Alfija Garipovna (RU),
Agadzhanjan Svetlana Ivanovna (RU),
Khamidullina Lejsan Shamilevna (RU),
Kovalenko Aleksej Nikolaevich (RU),
Karpov Nikolaj Vladimirovich (RU),
Abramov Dmitrij Petrovich (RU),
Rykov Roman Vladimirovich (RU),
Vasil'ev German Grigor'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"LUKOJL-Nizhegorodnefteorgsintez" (OOO
"LUKOJL-Nizhegorodnefteorgsintez") (RU),
Akhmadullin Renat Maratovich (RU),
Akhmadullina Alfija Garipovna (RU)**

(54) **METHOD OF LIGHT HYDROCARBONS TREATMENT FROM CARBONYL SULPHIDE**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention is related to the sphere of hydrocarbons treatment from sulphur compounds and may be used in oil, gas and petrochemical industries. The invention is related to the method of light hydrocarbons treatment from carbonyl sulphide by its decomposition in hydrocarbon by an alkaline agent with further stripping of the alkaline agent saturated with sulphur compounds and its oxidising recovery by treatment of air oxygen in presence of the catalyst oxidising sulphur compounds. The promoter containing alkali water (NaOH, KOH) and water-soluble polar organic compounds formed during treatment of products of alkalis and acid impurities of hydrocarbon fractions

interaction in presence of the polymer-based catalyst is used as the alkaline agent. Oxidising recovery of the alkaline agent saturated with sulphur content is made by air oxygen at temperature of 30-80°C and pressure of 3.0 MPa in presence of polymer-based catalysts, at that the above alkaline agent (promoter) has total alkalinity not less than 5 wt % and content of water-soluble polar compounds and acid impurities in it is not less than 1.7 wt %.

EFFECT: increasing purification degree of liquefied hydrocarbon gases, in particular propane-propylene fraction from carbonyl sulphide (COS).

2 tbl

Предлагаемый в качестве изобретения способ относится к области очистки углеводородов от сернистых соединений и может быть использован в нефтяной, газовой и нефтехимической отраслях промышленности.

Известен процесс очистки газов от карбонилсульфида путем его гидролиза в сероводород при температуре 230-260°C и массовом отношении вода : карбонилсульфид, 0,5:1,0 в присутствии высококремнеземного цеолитного катализатора SGK-1, содержащего 5-8% оксида молибдена, не более 45% оксида алюминия и остальное - высококремнеземный цеолит в H⁺-форме со степенью обмена оксида натрия на водород не менее 90% [1].

Недостатком данного способа является его высокая энергоемкость.

Известен также хемосорбционный способ очистки α -олефина, выбранного из этилена и пропилена, путем его контактирования при 10-120°C с щелочным металлом (натрий или калий), нанесенным в количестве 0,1-20,0 мас.% на носитель - оксиды щелочноземельных металлов или активированный уголь методом плавления щелочного металла [2]. Недостатками данного способа являются сложность технологии, опасные условия приготовления адсорбента и жесткие требования к содержанию влаги в очищаемом газе, предполагающие его предварительную осушку.

Известен способ экстракционной очистки углеводородов от сероводорода, меркаптанов, карбонилсульфида и сероуглерода водными растворами щелочи, содержащими полярные органические добавки: водорастворимые первичные и вторичные амины, алкиламиды и их смеси в количестве 0,7-2,5 моль на 1 моль серы в COS и CS₂ и до 20% одно- и многоосновных спиртов [3].

Недостатком этого метода является частичный унос и непрерывное расходование полярных органических добавок и катализатора с очищаемыми углеводородами, приводящее к необходимости последующей водной отмывки очищенных углеводородов с образованием токсичных сернисто-щелочных стоков, загрязненных органическими примесями и солями тяжелых металлов.

Известен также способ экстракционной очистки легкого углеводородного сырья от меркаптанов, сероводорода, карбонилсульфида и сероуглерода [4], осуществляемый обработкой углеводородов водными растворами щелочей, содержащими органические полярные добавки из класса спиртов - водорастворимые низкомолекулярные спирты C₁-C₃, гликоли (этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и пропиленгликоли), глицерины, глюкозу и сахар. Полярные органические добавки вводят в водно-щелочной раствор в количестве 4,5-80%. В водно-щелочной раствор фталоцианинового катализатора дополнительно вводят этаноламины, моно- и диалкиламины, амиды, полиамины, их смеси в количестве до 3%.

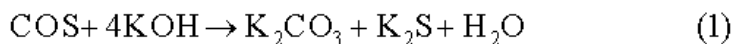
Регенерацию насыщенных сернистыми соединениями щелочных абсорбентов ведут обработкой кислородом воздуха в присутствии фталоцианиновых катализаторов, растворенных в циркулирующем щелочном абсорбенте.

Недостатками данного способа являются введение большого количества дорогостоящих органических добавок в щелочной абсорбент, их частичный унос и расходование с очищаемыми углеводородами, приводящее к необходимости последующей водной отмывки углеводородов.

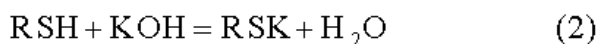
Кроме того, амиды, например ДМФА, гидролизуются в щелочной среде с образованием солей муравьиной кислоты. Моноэтаноламин и другие аминспирты окисляются кислородом воздуха с образованием органических кислот (вплоть до щавелевой). Это приводит к перерасходу амидов, аминов, а также щелочи на нейтрализацию образующихся кислот, ведет к загрязнению щелочного раствора

продуктами гидролиза и к возникновению проблем утилизации или очистки отработанных растворов, загрязненных спиртово-щелочными растворами токсичных солей аминов и фталоцианинов кобальта.

По технической сущности и достигаемому результату наиболее близким к предлагаемому является способ очистки газов от карбонилсульфида водными растворами KOH или NaOH [5] его щелочным гидролизом по реакции (1):



Эта реакция необратима, но при температурах порядка 30-40°C протекает медленно. Для увеличения ее скорости процесс щелочной очистки углеводородов от карбонилсульфида ведут при нагревании до 60-80°C, что приводит к существенному ухудшению эффективности обратимой щелочной экстракции меркаптанов по реакции (2), также присутствующих в сжиженных углеводородных газах.



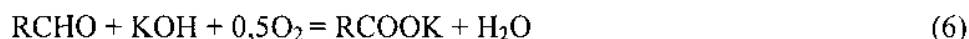
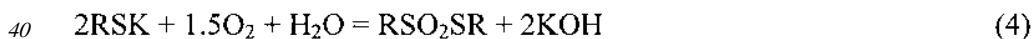
Недостатками данного способа являются необходимость проведения сероочистки газов в 2 стадии щелочной очистки газов от COS при 60-80°C и последующей экстракцией меркаптанов щелочным раствором, охлажденным до 30-40°C, а также отсутствие регенерации насыщенного сернистыми соединениями щелочного раствора, что ведет к снижению глубины сероочистки сжиженных газов и частой замене щелочи с образованием большого количества токсичных стоков, загрязненных щелочью и дурно пахнущими сульфидами и меркаптидами щелочного металла.

Целью настоящего изобретения является разработка промышленного способа очистки легкого углеводородного сырья от карбонилсульфида, лишенного указанных недостатков.

Поставленная цель достигается тем, что очистка легкого углеводородного сырья, в частности ППФ, от карбонилсульфида осуществляется его разложением в углеводородах по реакции (1) щелочным реагентом (промотором), содержащим водорастворимые полярные органические соединения, с последующим отделением и регенерацией насыщенного сернистыми соединениями щелочного реагента по реакциям 3-5 обработкой воздухом в присутствии катализатора на полимерной основе, изготовленного по патенту [6, 7].



Отличительным признаком данного изобретения является использование для очистки легких углеводородов от карбонилсульфида щелочного реагента (промотора), содержащего водорастворимые полярные органические продукты взаимодействия водного раствора щелочи (KOH или NaOH) с кислыми примесями углеводородов, образующиеся при их обработке кислородсодержащим газом (воздухом) в присутствии гетерогенного катализатора на полимерной основе по реакциям (4-6):



Состав исходных водорастворимых полярных органических соединений и кислых примесей щелочного реагента-промотора представлен в таблице 1.

Таблица 1.

№ П/П	Наименование компонента смеси	Химическая природа компонента смеси	
5	1	Этанол	Водорастворимые полярные органические соединения
	2	Этиленгликоль	
	3	Пропиленгликоль	
	4	Диметилсульфоксид	
10	5	Диметилсульфон	
	6	Этилметилсульфон	
	7	Метилметантиосульфонат	
	8	Метилловый эфир метансульфокислоты	Кислые примеси углеводородов
	9	Пропионовая кислота	
15	10	Уксусная кислота	
	11	5-оксогексановая кислота	

Другим отличительным признаком этого способа является наличие стадии регенерации щелочного реагента, насыщенного продуктами щелочного гидролиза карбонилсульфида и кислыми примесями очищаемого углеводородного сырья, осуществляемой его обработкой кислородом воздуха в присутствии гетерогенного катализатора на полимерной основе по реакциям (3-5).

Данные отличительные признаки определяют новизну и существенные отличия предлагаемого способа сероочистки легких углеводородов от прототипа и известного уровня техники в данной области, т.к. использование для этих целей щелочного реагента с промотором - полярными водорастворимыми органическими продуктами взаимодействия щелочи (KOH или NaOH) с кислыми примесями очищаемых углеводородных фракций, образующимися при их обработке кислородсодержащим газом (воздухом) в присутствии катализатора на полимерной основе, в литературе не описано и позволяет по сравнению с прототипом решить проблему глубокой регенеративной очистки легкого углеводородного сырья от карбонилсульфида при низких температурах порядка 30÷40°C.

Главными достоинствами предлагаемого способа являются доступность содержащихся в щелочном реагенте полярных водорастворимых органических соединений, их высокая эффективность при разложении карбонилсульфида и нерастворимость в углеводородах, что позволяет вести процесс разложения карбонилсульфида в очищаемом легком углеводородном сырье при температурах 30÷40°C и исключить необходимость его последующей водной промывки.

Окислительная регенерация насыщенного сернистыми соединениями щелочного реагента в присутствии катализатора на полимерной основе позволяет повысить глубину очистки углеводородов от карбонилсульфида, увеличить срок службы щелочного реагента в системе очистки и исключить попадание токсичных сульфидов и меркаптидов щелочных металлов, а также солей тяжелых металлов в сточные воды.

Ниже приведены примеры и результаты проведенных опытов.

Предварительно готовят модельный раствор COS в толуоле, пентане или гептане. Для оценки эффективности разложения карбонилсульфида испытуемыми щелочными растворами в стеклянный плоскодонный реактор вместимостью 100 мл, помещенный на магнитную мешалку с регулируемым обогревом, наливают 45 мл модельного раствора COS в толуоле и включают перемешивание. После достижения температуры

30°C к модельному раствору COS добавляют 5 мл испытуемого щелочного раствора KOH (NaOH) или щелочного реагента на основе KOH, содержащего различные концентрации промотора, концентрацию которого в щелочном растворе в пересчете на гидроксид калия определяли по общему количеству $[KOH_{общ.}]$ за вычетом гидроксида калия, пошедшего на образование карбоната и сульфата калия - $[KOH_{K_2SO_4+K_2CO_3}]$ и количества свободной щелочи $[KOH_{своб.}]$ в растворе ($[KOH_{RSONK}] = [KOH_{общ.}] - [KOH_{K_2SO_4+K_2CO_3}] - [KOH_{своб.}]$).

За эффективностью щелочного разложения карбонилсульфида следили по убыли концентрации COS в толуоле во времени путем его потенциометрического титрования сульфидсеребряным электродом в присутствии спиртового раствора моноэтаноламина. Исходная концентрация COS в модельном растворе по сере составляет 0,035 мас.%. Через определенные промежутки времени (5, 10, 20 мин) шприцом из колбы берут пробы модельного раствора COS на анализ. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Из данных таблицы видно, что предлагаемый щелочной реагент в широком диапазоне концентраций от 5,0 мас.% и выше (предпочтительно выше 10,0% мас.) с содержанием в нем промотора не менее 1,7 мас.% обладает более высокой активностью в реакции разложения карбонилсульфида в сравнении с обычными щелочными растворами.

Таблица 2.

№ П/П	Щелочной реагент, растворитель	Концентрация общей щелочи, % масс	Концентрация кислотных примесей в пересчете на КОН, % масс	Степень гидролиза COS, % отн.		
				5 мин	10 мин	20 мин
1	Водный раствор КОН, толуол	2,5	отсутствие	49,9	69,7	85,8
2	Водный раствор КОН, толуол	5,0	отсутствие	50,2	72,3	90,0
3	Водный раствор КОН, толуол	10,0	отсутствие	60,5	83,5	95,3
4	Водный раствор КОН, толуол	20,0	отсутствие	76,3	92,1	97,6
5	Водный раствор КОН, толуол	30,0	отсутствие	60,5	82,9	95,3
6	Водный раствор NaOH, толуол	2,5	отсутствие	55,2	75,0	92,1
7	Водный раствор NaOH, толуол	5,0	отсутствие	60,5	82,9	95,3
8	Водный раствор NaOH, толуол	10,0	отсутствие	49,9	72,3	91,0
9	Водный раствор NaOH, толуол	20,0	отсутствие	39,4	59,1	82,9
10	Промотор, толуол	2,5	0,8	52,0	70,5	87,1
11	Промотор, толуол	5,0	1,7	65,7	85,5	96,3
12	Промотор, пентан	5,0	1,7	65,6	85,6	96,1
13	Промотор, гептан	5,0	1,7	65,4	85,4	96,2
14	Промотор, толуол	10,0	3,3	83,7	95,3	99,2
15	Промотор, толуол	15,0	5,3	98,4	98,7	100
16	Промотор, толуол	20,0	6,7	97,4	98,7	100
17	Промотор, толуол	30,0	10,0	99,2	100	100

Литература

1. Патент РФ 2026719. Способ очистки газа от серооксида углерода.
2. Патент РФ 2152421. Способ очистки α -олефинов для полимеризации.
3. Патент РФ 2224006. Способ очистки углеводородов от меркаптанов, сероводорода, серооксида углерода и сероуглерода.
4. Патент РФ 2230096. Способ очистки легких углеводородных фракций от сернистых соединений.
5. Очистка технологических газов. Издание 2, под ред. Семенов Т.А. и Лейтеса И.Л. // М.: Химия. 1977. - 488 с.
6. Патент РФ 2110324. Катализатор для окисления сернистых соединений.
7. Патент РФ 25295009. Катализатор для окисления сернистых соединений.

Формула изобретения

Способ очистки легкого углеводородного сырья от карбонилсульфида путем его разложения в углеводороде щелочным реагентом с последующим отделением насыщенного сульфидными соединениями щелочного реагента и его окислительной регенерацией обработкой кислородом воздуха в присутствии катализатора окисления

сернистых соединений, отличающийся тем, что в качестве щелочного реагента используют промотор, содержащий водный раствор щелочи (NaOH, KOH) и водорастворимые полярные органические соединения, образующиеся при обработке продуктов взаимодействия щелочи с кислыми примесями углеводородных фракций

5 кислородом воздуха в присутствии катализатора на полимерной основе, а окислительную регенерацию щелочного реагента, насыщенного сернистыми соединениями, ведут обработкой кислородом воздуха при температуре 30-80°C и давлении до 3,0 МПа в присутствии катализаторов на полимерном носителе, при этом

10 указанный щелочной реагент (промотор) имеет общую щелочность не менее 5 мас.% и содержание водорастворимых полярных соединений и кислых примесей в нем составляет не менее 1,7 мас.%.

15

20

25

30

35

40

45