



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015120178/04, 27.05.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.05.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.05.2015

(45) Опубликовано: 27.11.2016 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2540121 C2, 10.02.2015. RU 2173330 C1, 10.09.2001. US 20150114883 A1, 30.04.2015.

Адрес для переписки:

420139, г. Казань, ул. Ю. Фучика, 44, кв. 132,
Ахмадуллину Ренату Маратовичу

(72) Автор(ы):

Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),
Ахмадуллин Ренат Маратович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),
Ахмадуллин Ренат Маратович (RU)

(54) СПОСОБ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу щелочной демеркаптанализации углеводородного сырья с последующей окислительно-каталитической регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного агента либо непосредственным окислением содержащихся в углеводородном сырье меркаптанов кислородом воздуха в присутствии щелочного агента и гетерогенного катализатора окисления сернистых соединений. Способ характеризуется тем, что в качестве щелочного агента используют водный раствор щелочи, содержащий полярные органические соединения, образующиеся за счет глубокого окисления меркаптидов при обработке меркаптидсодержащего щелочного раствора кислородом воздуха в присутствии

высокоактивного гетерогенного катализатора КСМ-Х на полимерном носителе. Высокая активность применяемого катализатора КСМ-Х в процессе окислительной регенерации меркаптидсодержащего щелочного раствора и эффективность получаемого при этом щелочного агента за счет содержащихся в нем водорастворимых полярных кислородсодержащих продуктов окисления меркаптидов позволяют упростить технологию осуществления процесса демеркаптанализации углеводородов, существенно уменьшить размеры технологического оборудования, а также сократить величину капитальных и эксплуатационных затрат на его реализацию по сравнению с известными способами. 2 табл., 2 пр.



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: **2015120178/04, 27.05.2015**(24) Effective date for property rights:
27.05.2015

Priority:

(22) Date of filing: **27.05.2015**(45) Date of publication: **27.11.2016** Bull. № 33

Mail address:

**420139, g. Kazan, ul. JU. Fuchika, 44, kv. 132,
Akhmadullinu Renatu Maratovichu**

(72) Inventor(s):

**Akhmadullina Alfija Garipovna (RU),
Akhmadullin Renat Maratovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Akhmadullina Alfija Garipovna (RU),
Akhmadullin Renat Maratovich (RU)**

(54) **METHOD FOR DEMERCAPTANISATION OF HYDROCARBON MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of alkaline demercaptanisation of hydrocarbon material with subsequent oxidation-catalyst regeneration of mercaptide-saturated alkaline agent or direct oxidation of mercaptans contained in hydrocarbon raw material with atmospheric oxygen in presence of an alkaline agent and a heterogeneous catalyst for oxidation of sulphur compounds. Method is characterised by that alkaline agent used is aqueous solution of alkali, containing polar organic compounds, formed due to deep oxidation of mercaptides by treatment of mercaptide-containing alkaline solution with atmospheric oxygen in presence of highly active

heterogeneous catalyst KSM-X on a polymer support. High activity of KSM-X catalyst during oxidative regeneration mercaptide-containing alkaline solution and efficiency of obtained alkaline agent due to water-soluble polar oxygen-containing products of oxidation mercaptides contained therein simplifies technology of process of demercaptanisation of hydrocarbons, significantly reduces size of process equipment, reduces capital and operating costs for its implementation as compared to existing methods.

EFFECT: demercaptanisation of hydrocarbon material.

1 cl, 2 tbl, 2 exl

Изобретение относится к способам демеркаптанизации углеводородного сырья (сухих и сжиженных углеводородных газов, бензиновых и керосиновых фракций, легких нефтей, газоконденсатов, смазочных масел и т.п.) и может быть использовано в газовой, нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей и нефтехимической отраслях промышленности. Известны методы очистки углеводородного сырья - бензинов, газоконденсатов от меркаптанов водными растворами щелочи, содержащими полярные органические добавки: метанол и диметилсульфоксид или диметилформамид [2], этанол и ацетон с формальдегидом [3]; либо этанол с кетоном, выбранным из группы метилэтилкетон, метилбутилкетон, ацетофенон и циклогексанон [4].

Указанные методы сопряжены с непрерывным расходом органических растворителей и с дополнительными затратами на их отделение от очищаемого продукта и регенерацию.

Известны также методы очистки углеводородного сырья (УВС) от меркаптанов растворами щелочи, содержащими в качестве полярной органической добавки этиленгликоль в количестве 0,5-4,0 об. % [5], полиэтиленгликоль [6], с последующей каталитической регенерацией меркаптидсодержащего щелочного раствора окислением меркаптидов в дисульфиды в присутствии фталоцианиновых катализаторов.

Недостатком этих способов является загрязнение очищаемого продукта частично растворимыми в углеводородах органическими добавками и щелочью, что приводит к необходимости последующей водной отмывки демеркаптанизованного сырья и образованию соответствующих сернисто-щелочных стоков.

По технической сущности и достигаемому результату наиболее близким к предлагаемому является способ демеркаптанизации углеводородного сырья [7] извлечением меркаптанов щелочным экстрагентом с последующей окислительной регенерацией насыщенного меркаптидами экстрагента в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора окисления сернистых соединений, в котором в качестве щелочного экстрагента или добавки к известному экстрагенту используют продукт взаимодействия щелочи (NaOH, KOH) с кислыми примесями высококипящих углеводородных фракций (ВУФ), полученный в процессе окислительно-каталитической очистки ВУФ от меркаптанов обработкой кислородом воздуха в присутствии гетерогенного катализатора КСМ [8] по патенту РФ [9], выбранному в качестве прототипа предлагаемого способа получения щелочного агента.

Недостатком способа [7] является необходимость предварительного получения щелочного экстрагента путем взаимодействия твердой щелочи (NaOH, KOH) с кислыми примесями ВУФ в процессе его окислительно-каталитической очистки от меркаптанов по патенту [9]. Это усложняет его применение для демеркаптанизации легкого углеводородного сырья, не содержащего кислых примесей, характерных для ВУФ, и затрудняет возможность реализации данного способа в связи с необходимостью использования твердой щелочи в процессе синтеза щелочного экстрагента из кислых примесей ВУФ по патенту РФ [9].

Задачей настоящего изобретения является устранение указанных недостатков. Согласно изобретению это достигается использованием для регенерации меркаптидсодержащего щелочного раствора более активного катализатора окисления сернистых соединений [1] на полимерном носителе, в состав которого входит дихлорфталоцианин кобальта и оксиды металлов переменной валентности (далее по тексту катализатор КСМ-Х), позволяющего получать эффективный щелочной агент доступным способом в самом процессе демеркаптанизации углеводородного сырья за счет более глубокого окисления содержащихся в водном растворе KOH или NaOH

меркаптидов до полярных кислородсодержащих продуктов, значительно ускоряющих окисление меркаптидов, по сравнению с щелочным раствором, не содержащим таких кислородсодержащих продуктов.

В качестве полярных органических продуктов, усиливающих эффективность щелочного агента, служат образующиеся при обработке меркаптидсодержащего щелочного раствора воздухом в присутствии катализатора КСМ-Х водорастворимые продукты глубокого окисления сернистых соединений (меркаптидов и органических сульфидов), содержащихся в регенерируемом водном растворе щелочи (NaOH или KOH), по реакциям (1-9):



В таблице 1 приведен ориентировочный состав полярных кислородсодержащих продуктов глубокого окисления сернистых соединений, содержащихся в щелочном реагенте.

Таблица 1.

№ пика	Наименование компонента смеси	Концентрации веществ, % масс.
1	Метилловый эфир метансульфоукислоты	8,24 ± 1,6
2	Этилметилсульфон	14,56 ± 3,2
3	Метилметантиосульфонат	7,56 ± 1,5
4	KOH	30,00 ± 6,0
5	Вода	39,64 ± 7,9

Указанный щелочной реагент представляет собой нерастворимый в углеводородах щелочной раствор, характеризующийся следующими физико-химическими показателями:

Внешний вид - вязкая жидкость

Цвет - красновато-коричневый

Концентрация общей щелочи, % масс, от 1 до 50

Плотность, кг/дм³, от 1,05 до 1,5

Отличительным признаком предлагаемого способа является ускорение окисления меркаптидов в присутствии щелочного агента, содержащего водорастворимые полярные кислородсодержащие продукты окисления меркаптидов, образующиеся при обработке меркаптидсодержащего щелочного раствора воздухом в присутствии высокоактивного гетерогенного катализатора КСМ-Х.

Данный отличительный признак определяет существенные отличия предложенного способа от прототипа и известного уровня техники в данной области, т.к. предложенный способ получения указанных полярных продуктов непосредственным окислением меркаптидов при регенерации щелочного раствора и их использование для ускорения процесса окисления меркаптидов в литературе не описан и позволяет, по сравнению с прототипом усовершенствовать технологию осуществления процесса демеркаптанизации

углеводородного сырья, сократить капитальные затраты на демеркаптанализацию за счет уменьшения размеров используемого технологического оборудования.

Предлагаемый способ апробирован в лабораторных условиях на модельном растворе этантиола в щелочных растворах и в щелочном реагенте в присутствии гетерогенных катализаторов на полимерном носителе [10], [8], [1] и без катализатора. Ниже приведены примеры и результаты проведенных опытов.

Пример 1

Эффективность щелочного реагента, содержащего полярные кислородсодержащие продукты окисления меркаптидов и обычного щелочного раствора, не содержащего таких продуктов, оценивают по степени некаталитического окисления меркаптидной серы при следующих условиях: объем 10%-ного щелочного раствора или щелочного реагента с этилмеркаптидом натрия - 50 мл, температура опытов 40°C, время окисления - 30 мин, исходная концентрация меркаптидной серы - 0,273 мас. %. О регенерации щелочи судят по изменению остаточного содержания меркаптидной серы во времени потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Из приведенных в опытах №1 и 2 табл. 2 данных видно, что предлагаемый щелочной реагент является значительно более активным по сравнению с обычным щелочным раствором и при некаталитическом окислении меркаптидной серы.

Пример 2

Эффективность окислительной регенерации меркаптидсодержащего щелочного раствора оценивают по степени окисления меркаптидной серы в присутствии водного раствора щелочи или раствора щелочного реагента, содержащего полярные кислородсодержащие продукты окисления меркаптидов, в композиции с предложенным катализатором [1] на ПЭНД (КСМ-Х) с соотношением оксида меди (II), и/или оксида марганца (IV), и/или оксида никеля (II), и/или оксида кобальта (III) к фталоцианину кобальта и/или его водонерастворимому производному дихлорфталоцианину кобальта, равным 1:1, а также в композиции с использованными в прототипе [9] катализаторами на ПЭНД: [8] (КСМ) с оптимальным соотношением двуокиси титана к фталоцианину кобальта и/или его водонерастворимому производному, равным 1:1, и катализатором [10] (КС). Условия проведения испытаний катализаторов: масса катализатора - 5 г, объем 10%-ного раствора гидроксида натрия с этилмеркаптидом натрия - 50 мл, температура опытов 40°C, время окисления - 30 мин, исходная концентрация меркаптидной серы - 0,273 мас. %. Об активности катализаторов судят по изменению остаточного содержания меркаптидной серы во времени потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90.

Составы приготовленных по примеру 1 катализаторов и результаты их испытаний на каталитическую активность в реакциях окисления меркаптидной серы приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что степень окисления меркаптидной серы в заявленном щелочном агенте значительно выше как в присутствии заявленного гетерогенного катализатора КСМ-Х, так и использованных в прототипе [9] катализаторов КСМ или КС (см. опыты №№3-20, 21-22 и 23-30), чем в обычном водно-щелочном растворе. При этом наиболее эффективной композицией из испытанных является заявленная композиция катализатора КСМ-Х с щелочным агентом, получаемым предложенным в настоящем изобретении более доступным способом, чем в прототипе [9].

Таким образом, предлагаемый способ демеркаптанализации углеводородного сырья

обладает значительно более высокими эксплуатационными характеристиками, позволяющими упростить технологию осуществления процесса демеркаптанзации углеводородов за счет ускорения процесса регенерации меркаптидсодержащего щелочного раствора или процесса окислительной дезодорации углеводородов, 5 уменьшить размеры технологического оборудования, то есть сократить капитальные и эксплуатационные затраты на реализацию этих процессов по сравнению с известным способом по прототипу.

10

15

20

25

30

35

40

45

Таблица 2

Опыт	Состав катализатора	Катализатор	Состав, масс. %	Щелочной экстрагент	Концентрация общей щелочи, % масс	Степень окисления меркаптидной серы, % отн
1	2	3	4	5	6	7
1.	-	-	-	Р-р NaOH	10	18,1
2.	-	-	-	Щелочной реагент	10	41,3
3.	ФЦСо CuO ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Водный раствор NaOH	10	74,2
4.	ФЦСо CuO ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Водный раствор KOH	10	76,1
5.	ФЦСо CuO ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Щелочной реагент	5	97,1
6.	ФЦСо CuO ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Щелочной реагент	10	88,3
7.	ФЦСо CuO ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Щелочной реагент	20	83,1
8.	ФЦСо CuO ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Щелочной реагент	40	76,4
9.	ДХФЦСо CuO ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Водный раствор NaOH	10	79,4
10.	ДХФЦСо CuO ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Щелочной реагент	10	89,4
11.	ФЦСо MnO ₂ ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Водный раствор NaOH	10	58,3
12.	ФЦСо MnO ₂ ПЭНД	КСМ-Х	10,0 10,0 80,0	Щелочной реагент	10	69,1
13.	ФЦСо CuO MnO ₂ ПЭНД	КСМ-Х	10,0 5,0 5,0 80,0	Водный раствор NaOH	10	68,7
14.	ФЦСо CuO MnO ₂ ПЭНД	КСМ-Х	10,0 5,0 5,0 80,0	Щелочной реагент	10	79,3
15.	ДХФЦСо CuO MnO ₂ ПЭНД	КСМ-Х	10,0 5,0 5,0 80,0	Водный раствор NaOH	10	72,3

Источники информации

1. Патент 2529500
2. А.с. СССР № 1694625
3. А.с. СССР № 1583435
4. А.с. СССР № 1579927
- 5 5. А.с. СССР № 1773930
6. А.с. СССР № 1268604
7. Патент 2173330
8. Патент 2110324
- 9 Патент 2110555
- 10 10. А.с. №1041142

Формула изобретения

Способ щелочной демеркаптанализации углеводородного сырья с последующей окислительно-каталитической регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного агента либо непосредственным окислением содержащихся в углеводородном сырье меркаптанов кислородом воздуха в присутствии щелочного агента и гетерогенного катализатора окисления сернистых соединений, отличающийся тем, что в качестве щелочного агента используют водный раствор щелочи, содержащий полярные органические соединения, образующиеся за счет глубокого окисления меркаптидов при обработке меркаптидсодержащего щелочного раствора кислородом воздуха в присутствии высокоактивного гетерогенного катализатора КСМ-Х на полимерном носителе.

25

30

35

40

45