



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C10G 19/02 (2019.05); C10G 29/16 (2019.05); B01J 23/72 (2019.05)*

(21)(22) Заявка: 2019109312, 29.03.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.03.2019Дата регистрации:  
03.09.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.03.2019

(45) Опубликовано: 03.09.2019 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

420139, Казань, а/я 88, Ахмадуллину Ренату  
Маратовичу

(72) Автор(ы):

Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),  
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),  
Харлампиدي Харламхий Эвклидович (RU),  
Сироткин Антон Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),  
Ахмадуллин Ренат Маратович (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2145972 C1, 27.02.2000. RU  
2603635 C1, 27.11.2016. RU 2490310 C2,  
20.08.2013. US 8524072 B2, 03.09.2013.(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВЫСОКОКИПЯЩИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ  
МЕРКАПТАНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптановых соединений и может быть использовано в нефтедобывающей, нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности. Изобретение касается способа очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов в присутствии гетерогенного катализатора и щелочного агента, где реакция протекает в бескислородной среде при температурах от 40 до 90°C, в качестве

щелочного агента используют водные растворы гидроксида натрия или гидроксида калия с концентрацией от 5 до 50% мас., в качестве катализатора - оксиды меди (I) и/или (II), введенные в полиэтилен или полипропилен в концентрации от 1,0 до 40,0% мас. Технический результат - более простой и безопасный по сравнению с прототипом способ очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптановых соединений. 22 пр., 2 табл.

RU 2 699 020 C1

RU 2 699 020 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C10G 19/02* (2006.01)  
*C10G 29/16* (2006.01)  
*B01J 23/72* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C10G 19/02 (2019.05); C10G 29/16 (2019.05); B01J 23/72 (2019.05)*(21)(22) Application: **2019109312, 29.03.2019**(24) Effective date for property rights:  
**29.03.2019**Registration date:  
**03.09.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **29.03.2019**(45) Date of publication: **03.09.2019** Bull. № 25

Mail address:

**420139, Kazan, a/ya 88, Akhmadullinu Renatu  
Maratovichu**

(72) Inventor(s):

**Akhmadullin Renat Maratovich (RU),  
Akhmadullina Alfiya Garipovna (RU),  
Kharlampidi Kharlampij Evklidovich (RU),  
Sirotkin Anton Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Akhmadullina Alfiya Garipovna (RU),  
Akhmadullin Renat Maratovich (RU)**(54) **METHOD OF PURIFYING HIGH-BOILING HYDROCARBON FRACTIONS FROM MERCAPTANS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to methods of purifying high-boiling hydrocarbon fractions from mercaptan compounds and can be used in oil producing, oil and gas refining and petrochemical industries. Invention relates to a method of purifying high-boiling hydrocarbon fractions from mercaptans in the presence of a heterogeneous catalyst and an alkaline agent, where the reaction takes place in an oxygen-free medium at temperatures from 40 to 90 °C, alkaline agent used is

aqueous solutions of sodium hydroxide or potassium hydroxide with concentration of 5 to 50 wt%, as catalyst – copper (I) and/or (II) oxides, introduced into polyethylene or polypropylene in concentration from 1.0 to 40.0 wt%.

EFFECT: simpler and safer method compared to the prototype for cleaning high-boiling hydrocarbon fractions from mercaptan compounds.

1 cl, 22 ex, 2 tbl

Изобретение относится к способам очистки высококипящих углеводородных фракций (бензиновых, керосиновых, дизельных фракций, стабильных газовых конденсатов и нефтей) от меркаптановых соединений и может быть использовано в нефтедобывающей, нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности.

5 Известен способ очистки высококипящих углеводородных фракций от трудноокисляемых меркаптанов путем их окисления воздухом в присутствии неподвижного слоя металлофталоцианинового катализатора и щелочного агента, в качестве которого используют растворимые в углеводородах алкоксиды или алкиламиды щелочных металлов /Патент США №448107, 1984/. Недостатками этого способа  
10 являются необходимость экстракционной флорочистки углеводородных фракций от легкоокисляемых меркаптанов и кислых примесей, загрязнение очищаемого сырья на стадии окисления меркаптанов растворимыми в нем алкоксидами или алкиламидами щелочного металла и продуктами их взаимодействия с меркаптанами, обуславливающее необходимость последующей водной отмывки углеводородов с образованием стоков  
15 соответствующего состава и обводнением очищаемой фракции.

Известны способы окислительной очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов путем контактирования их с кислородсодержащим газом в присутствии неподвижного слоя металлофталоцианинового катализатора и щелочного агента, в качестве которого используют водный или спиртовой раствор четвертичных  
20 аммониевых оснований /А.с. СССР №1826987, 1993/. Недостатками этих способов являются постоянное обводнение и загрязнение щелочным агентом очищаемых углеводородных фракций, вымывание водорастворимых компонентов катализатора с образованием сточных вод, загрязненных органическими производными аммония и сульффталоцианинами металлов.

Известен также способ очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов путем их окисления кислородом воздуха в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из сульффталоцианинов кобальта, нанесенных на  
25 углеродную или графитовую ткань, и щелочного агента, представляющего собой 5-20%-ный раствор щелочи /А.с. СССР №1512113, 1993/. Недостатком этого способа является многоступенчатость процесса очистки, включающая предварительную водно-щелочную очистку углеводородов от кислых примесей (сероводорода, нафтеновых  
30 кислот, фенолов и т.д.), окислительно-каталитическую очистку от меркаптанов и последующую водно-щелочную отмывку и фильтрацию демеркаптанализированных углеводородов от следов унесенной щелочи и катализатора, что сопряжено с  
35 непрерывным расходом воды, дефицитного каталитически активного компонента и образованием стоков соответствующего состава.

Наиболее близким к изобретению относится способ очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов путем окислительной обработки углеводородной фракции кислородсодержащим газом в реакторе со стационарным  
40 слоем гетерогенного катализатора окисления сернистых соединений в присутствии щелочного агента /Патент РФ №2145972, 1998/. Недостатком этого способа является проведение реакции демеркаптанализации в присутствии кислорода воздуха, избыток которого приводит к побочным окислительным реакциям с образованием окрашенных продуктов окисления, придающих нежелательную окраску очищаемому нефтепродукту.

45 Задачей настоящего изобретения является устранение указанных недостатков.

Согласно изобретению очистку высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов осуществляют в интервале температур от 40 до 90°C в присутствии гетерогенного катализатора и щелочного агента. При этом в качестве щелочного агента

используют водные растворы гидроксида калия или гидроксида натрия с концентрацией от 5 до 50% масс. В качестве катализатора в предлагаемом способе могут быть оксиды меди (I) и/или (II), введенные в полипропилен (ПП) или полиэтилен низкого давления (ПЭНД) в концентрации от 1,0 до 40,0% масс.

5 Отличительными признаками предлагаемого способа являются проведение реакции демеркаптанизации в отсутствие кислорода воздуха в присутствии водных растворов гидроксида натрия или гидроксида калия и гетерогенных катализаторов на основе оксидов меди (I) и/или (II), введенных в полиэтилен или полипропилен.

10 Указанные отличительные признаки предлагаемого способа определяют его новизну и изобретательский уровень в сравнении с прототипом и известным уровнем техники в данной области, так как их использование в литературе не описано и обеспечивает безопасность и технологичность процесса.

15 Таким образом, использование совокупности вышеописанных отличительных признаков позволяет предложить более простой и безопасный по сравнению с прототипом способ очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптановых соединений.

Сущность предлагаемого изобретения иллюстрируется следующими примерами.

20 Пример 1. Для приготовления испытуемого образца катализатора на основе оксида меди (II) и ПЭНД 10,0 г. порошкообразный CuO смешивают с 40 г. полимера на обогреваемых лабораторных вальцах при температуре размягчения полимерного носителя (ПЭНД - при 140-160°C) до получения однородной катализаторной массы, из которой затем на прессе изготавливают пластину катализатора толщиной 1-2 мм. Полученную пластину нарезают на частицы размером 2-3 мм. Сокращенное название подготовленного катализатора 20% CuO/ПЭНД.

25 Пример 2. По примеру 1 с заменой ПЭНД на ПП. Сокращенное название подготовленного катализатора 20% CuO/ПП.

Пример 3. По примеру 1 с заменой CuO на Cu<sub>2</sub>O. Сокращенное название подготовленного катализатора 20% Cu<sub>2</sub>O/ПЭНД.

30 Пример 4. По примеру 1 с уменьшением количества Cu<sub>2</sub>O до 5 г. и добавкой CuO 5 г. Сокращенное название подготовленного катализатора 10% Cu<sub>2</sub>O/10% CuO/ПЭНД.

Пример 5. По примеру 3 с увеличением количества Cu<sub>2</sub>O до 20 г. и снижением количества ПЭНД до 30 г. Сокращенное название подготовленного катализатора 40% Cu<sub>2</sub>O/ПЭНД.

35 Пример 6. По примеру 3 со снижением количества Cu<sub>2</sub>O до 0,5 г. и увеличением количества ПЭНД до 49,5 г. Сокращенное название подготовленного катализатора 1% Cu<sub>2</sub>O/ПЭНД.

40 Пример 7. Реакцию демеркаптанизации в инертной среде проводили в стеклянном трехгорловом цилиндрическом реакторе объемом 150 см<sup>3</sup>. В реактор заливали 50 см<sup>3</sup> раствора 0,1% трет-додецилмеркаптана в изооктане и 5 см<sup>3</sup> 50%-ого водного раствора гидроксида калия в присутствии катализатора 20% Cu<sub>2</sub>O/ПЭНД. Аргон из баллона подавался в реакционный раствор со скоростью 300 час<sup>-1</sup>. Раствор в реакторе перемешивали со скоростью 1400 об. мин<sup>-1</sup>. Температура реакционного раствора поддерживалась 80°C с помощью терморегулируемой магнитной мешалки. Пробы на анализ отбирались через 30 и 60 мин.

Пример 8. По примеру 7 без катализатора.

Пример 9. По примеру 7 с заменой катализатора 20%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭНД на катализатор 20%  $\text{CuO}$ /ПЭНД.

Пример 10. По примеру 7 с заменой катализатора 20%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭНД на катализатор 20%  $\text{CuO}$ /ПП.

Пример 11. По примеру 7 с заменой катализатора 20%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭНД на катализатор 40%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭНД.

Пример 12. По примеру 7 с заменой катализатора 20%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭНД на катализатор 1%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭНД.

Пример 13. По примеру 7 с заменой катализатора 20%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭНД на катализатор 10%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /10%  $\text{CuO}$ /ПЭНД

Пример 14. По примеру 11 со снижением температуры реакции с 80 до 60°C.

Пример 15. По примеру 11 со снижением температуры реакции с 80 до 40°C.

Пример 16. По примеру 11 с повышением температуры реакции с 80 до 90°C.

Пример 17. По примеру 11 со снижением концентрации щелочного раствора гидроксида калия с 50 до 30% масс.

Пример 18. По примеру 11 со снижением концентрации щелочного раствора гидроксида калия с 50 до 5% масс.

Пример 19. По примеру 11 с заменой щелочного раствора гидроксида калия на водный раствор гидроксида натрия той же концентрации.

Пример 20. По примеру 11 со снижением меркаптановой серы с 0,1 до 0,01% масс.

Пример 21 (по прототипу). Опыты по подбору минимально необходимой общей щелочности предлагаемого щелочного агента в заявляемом процессе очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов и кислых примесей проводят на керосиновой фракции 150-250°C с содержанием меркаптановой серы 0,01 мас. % и кислотностью 0,7 мг КОН на 100 мл керосина. В реактор емкостью 100 мл, снабженный водяной рубашкой для обогрева, помещают 50 мл керосина, 5 г измельченного на кусочки размером 2×3 мм металлофталоцианинового катализатора на полимерном носителе состава: 14 мас. % фталоцианина кобальта и 86% полиэтилена низкого давления, 1 мл (2 об.%) щелочного агента, предварительно полученного при окислительно-каталитической обработке кислородом воздуха указанной выше керосиновой фракции в присутствии гидроокиси калия и кобальтфталоцианинового катализатора на полипропиленовом носителе. Используемый щелочной агент имеет разные значения общей щелочности за счет добавления в него соответствующих количеств гидроокиси калия (табл. 2). Очистку керосина осуществляют при 55°C и атмосферном давлении при интенсивном перемешивании реакционной смеси в среде воздуха в течение 5 мин на магнитной мешалке со скоростью, обеспечивающей кинетический режим проведения процесса.

Пример 22. Реакцию демеркаптанизации в инертной среде проводили в стеклянном трехгорловом цилиндрическом реакторе объемом 150 см<sup>3</sup>. В реактор заливали 50 см<sup>3</sup> прямогонной керосиновой фракции с содержанием меркаптановой серы 0,013% масс и 5 см<sup>3</sup> 50%-ого водного раствора гидроксида калия в присутствии катализатора 40%  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭНД. Аргон из баллона подавался в реакционный раствор со скоростью 300 час<sup>-1</sup>. Раствор в реакторе перемешивали со скоростью 1400 об. мин<sup>-1</sup>. Температура реакционного раствора поддерживалась 80°C с помощью терморегулируемой магнитной мешалки. Пробы на анализ отбирались через 30 и 60 мин.

Об активности катализаторов судят по изменению остаточного содержания меркаптановой серы в изооктане во времени потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90. Результаты испытаний снижению меркаптановой серы в присутствии синтезированных катализаторов приведены в табл. 1. Эффективность использования оксидов меди (I) и/или (II) в качестве катализатора демеркаптанизации демонстрируется примерами 7, 9-19, 21.

Таблица 1

Пример №	Катализатор, 5г	Содержание меркаптановой серы, % масс	
		ч/з 30 минут	ч/з 60 минут
7	20% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,055	0,026
8	без катализатора	0,085	0,067
9	20% CuO/ПЭНД	0,078	0,033
10	20% CuO/ПП	0,078	0,033
11	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,021	0,012
12	1% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,081	0,059
13	10% Cu <sub>2</sub> O/10% CuO/ПЭНД	0,064	0,026
14	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,064	0,026
15	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,093	0,036
16	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,018	0,010
17	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,030	0,021
18	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,045	0,038
19	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,045	0,034
20	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,008	0,005
22	40% Cu <sub>2</sub> O/ПЭНД	0,004	0,002

Таблица 2

№ П/П	Общая щелочность щелочного агента, г-экв/л	Степень очистки керосина от меркаптанов, % отн.
1	1,0	20
2	2,0	60
3	3,0	74
4	4,0	87
5	5,0	82
6	6,0	91
7	8,0	96
8	10,0	99
9	12,0	100

## (57) Формула изобретения

Способ очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов в присутствии гетерогенного катализатора и щелочного агента, отличающийся тем, что реакция протекает в бескислородной среде при температурах от 40 до 90°C, в качестве щелочного агента используют водные растворы гидроксида натрия или гидроксида калия с концентрацией от 5 до 50% мас., в качестве катализатора - оксиды меди (I) и/или (II), введенные в полиэтилен или полипропилен в концентрации от 1,0 до 40,0% мас.