

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 513069

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 22.05.74 (21) 2025794/23-4

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

(43) Опубликовано 05.05.76. Бюллетень № 17

(45) Дата опубликования описания 09.08.78

(51) М. Кл.²
С 10G 27/06

(53) УДК 665.664.22
(088.8)

(72) Авторы
изобретения А. М. Мазгаров, Г. В. Туков, В. А. Фомин и А. Г. Ахмадуллина

(71) Заявитель Всесоюзный научно-исследовательский институт
углеводородного сырья

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ
ОТ МЕРКАПТАНОВ

1

Изобретение относится к способу очистки продуктов переработки нефти и газа от меркаптанов.

Известен способ очистки углеводородного сырья от меркаптанов путем окисления их до дисульфидов кислородсодержащим газом в щелочной среде в присутствии фталацианинового катализатора с промотирующей добавкой — солью металла главных подгрупп I и II групп Периодической системы.

Такой способ не обеспечивает высокой степени очистки исходного сырья от меркаптанов, особенно от высших меркаптанов. Кроме того, для осуществления процесса окисления меркаптанов необходимо длительное пребывание сырья в контакте с фталацианиновым катализатором.

Целью изобретения является повышение степени очистки сырья и ускорение процесса окисления меркаптанов.

Поставленная цель достигается использованием в качестве промотирующей добавки к фталацианиновому катализатору бромида металла переменной валентности I, VI, VII групп Периодической системы или его комплекса с этаноламином.

Промотирующую добавку целесообразно применять в количестве 10—100% от веса фталацианинового катализатора.

2

Из бромидов металлов переменной валентности можно использовать бромид меди, бромид хрома, бромид молибдена и бромид марганца. Бромиды других металлов этих групп не эффективны из-за их высокой стоимости.

В качестве этаноламина можно применить моно-, ди- и триэтиламина.

Процесс по предлагаемому способу проводят при давлении от атмосферного до 100 атм и температуре 25—90°C.

Дисульфиды можно удалить из очищаемого сырья или оставить в нем. В первом случае меркаптаны извлекают из углеводородного сырья в виде меркаптидов при контакте очищаемого сырья без доступа воздуха в экстракторе с катализаторным комплексом, содержащим гидроокись щелочного металла, металлофталацианн и бромид металла переменной валентности или его комплекс с этаноламином. Насыщенный меркаптидами катализаторный комплекс отделяют в отстойнике от очищаемого сырья и подвергают окислительной регенерации кислородсодержащим газом при 30—90°C. При этом меркаптиды окисляются в дисульфиды, которые не растворимы в катализаторном комплексе и отделяются от него простым отстаиванием. Ре-

генерированный катализаторный комплекс поступает снова на экстракцию.

В случае, когда необходима отрицательная пилумбитная проба очищаемого сырья (например, бензина, керосина, реактивного топлива) и не требуется извлечение меркаптанов, описанный выше процесс проводят в присутствии кислородсодержащего газа в количестве, достаточном для окисления меркаптанов до дисульфидов. Процесс предпочтительно проводят при 25–90°C и давлении от атмосферного до 100 ат.

Предлагаемый способ очистки углеводородного сырья от меркаптанов апробирован в лабораторных условиях.

Пример 1. В реактор с мешалкой загружают 100 мл додекана с содержанием 1,2 вес. % трет-додецилмеркаптана и 50 мл катализаторного комплекса, приготовленного растворением 0,05 г натриевой соли дисульфоталлоцианина кобальта и 0,05 г бромида меди, хрома, молибдена или марганца в 50 мл 20%-ного раствора гидроокиси натрия. Окисление проводят при атмосферном давлении и 90°C путем подачи воздуха (0,2 л/мин) через барботер в течение 30 мин. При этом меркаптаны превращаются в дисульфиды. После декантации и последующего отделения от углеводорода катализаторный комплекс используют для очистки новых порций углеводородного сырья.

Результаты испытаний влияния добавок бромидов металлов переменной валентности на степень очистки додекана от меркаптана приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения даны результаты очистки указанного выше сырья в описанных выше условиях при использовании в качестве добавки сульфата натрия и бромидов калия и магния.

Таблица 1

Промотирующая добавка	Содержание RSH после окисления, вес. %	Степень превращения меркаптана, отн. %
Бромид меди	0,24	80
Бромид хрома	0,48	60
Бромид молибдена	0,50	58
Бромид марганца	0,36	70
Сульфат натрия	0,79	34
Бромид калия	0,76	36,6
Бромид магния	0,74	38,3

Пример 2. Сырье, аппаратное оформление и условия проведения эксперимента те же, что и в примере 1. Отличие заключается в том, что используют 50 мл катализаторного комплекса, приготовленного растворением 0,05 г натриевой соли ди-

сультфоталлоцианина кобальта и 0,05 г бромида меди, хрома, молибдена или марганца в 10 мл моноэтаноламина и 40 мл 20%-ного раствора гидроокиси натрия.

Таблица 2

Промотирующая добавка	Содержание RSH после окисления, вес. %	Степень превращения меркаптана, отн. %
Комплекс с моноэтаноламином:		
бромид меди	0,07	94
бромид хрома	0,30	75
бромид молибдена	0,36	70
бромид марганца	0,17	86
Сульфат натрия	0,79	34

Результаты испытаний влияния добавок комплексов бромида металла переменной валентности с этаноламином на степень очистки додекана от меркаптана приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения даны результаты очистки указанного сырья в тех же условиях при использовании в качестве добавки сульфата натрия.

Пример 3. Фракцию C₅–C₆ углеводородов, содержащую 0,15 вес. % меркаптановой серы преимущественно в виде этилмеркаптана, контактируют без доступа воздуха при 25°C в противоточном экстракторе с катализаторным комплексом, приготовленным растворением 0,05 г натриевой соли дисульфоталлоцианина кобальта и 0,05 г бромида меди, хрома, молибдена или марганца в 20 мл моноэтаноламина и 80 мл 20%-ного раствора гидроокиси натрия. Соотношение между объемами катализаторного комплекса и очищаемого от меркаптанов сырья 1:2. При этом меркаптаны извлекают из исходного сырья катализаторным комплексом в виде меркаптидов натрия.

Присутствие моноэтаноламинового комплекса бромида металла в катализаторном комплексе увеличивает глубину экстракции меркаптанов более чем в 2 раза по сравнению с катализаторным комплексом, содержащим только бромид металла.

Отделенный от углеводородного слоя катализаторный комплекс, насыщенный меркаптидами, подвергают окислительной регенерации воздухом в аппарате с мешалкой при 30°C и скорости подачи воздуха 0,2 л/мин. При этом меркаптиды окисляются до дисульфидов.

Результаты испытаний влияния комплексов бромида металла переменной валентности с этаноламином на ускорение процесса окисления меркаптанов приведены в

табл. 3, где для сравнения даны результаты очистки указанного сырья в тех же условиях при использовании в качестве добавки бромидов калия и магния.

Таблица 3

Промотирующая добавка	Время достижения 100%-ной конверсии меркаптида натрия, сек
Комплекс с моноэтаноламином:	
бромид меди	30
бромид хрома	80
бромид молибдена	90
бромид марганца	50
Бромид калия	112
Бромид магния	104

Анализ приведенных в табл. 1—3 результатов показывает, что использование в качестве промотирующей добавки к фталоцианиновому катализатору бромидов металлов переменной валентности I, VI и VII групп Периодической системы или его комплекса с этаноламином позволяет при прочих равных условиях повысить степень очистки углеводородного сырья от меркаптанов в 2—3 раза и ускорить процесс окисления меркаптанов до дисульфидов в 1,5—4 раза по сравнению с известным способом. При использовании в качестве промотирующей добавки комплекса бромидов металлов с этаноламином, кроме того, существенно улучшаются в экстракционные свойства катализаторного комплекса (пример 3).

Таким образом, применение бромидов металлов переменной валентности I, VI и VII групп Периодической системы и их

комплексов с этаноламином в качестве промотирующей добавки к фталоцианиновому катализатору значительно повышает глубину очистки углеводородного сырья от меркаптановой серы как при проведении процесса очистки путем непосредственного окисления меркаптанов, в составе углеводородного сырья, так и путем предварительной экстракции меркаптанов в виде меркаптидов с последующей регенерацией катализаторного комплекса окислением последних в дисульфиды.

Предлагаемый способ очистки углеводородного сырья от меркаптанов можно использовать для тонкой очистки сжиженных газов, бензинов и керосинов от меркаптановой серы.

Аппаратурное оформление процесса простое. Предлагаемый способ не требует нового специального оборудования. Он может быть реализован на существующем заводском оборудовании, например на установках трикалийфосфатной очистки после небольшой реконструкции. Используемые в этом способе реагенты являются дешевыми и доступными соединениями и производятся в промышленном масштабе.

Формула изобретения

1. Способ очистки углеводородного сырья от меркаптанов путем окисления кислородсодержащим газом в щелочной среде в присутствии фталоцианинового катализатора с промотирующей добавкой, отличающийся тем, что, с целью повышения степени очистки и ускорения процесса, в качестве промотирующей добавки используют бромид металла переменной валентности I, VI и VII групп Периодической системы или его комплекс с этаноламином.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что промотирующую добавку используют в количестве 10—100% от веса фталоцианинового катализатора.

Составитель Н. Богданова

Редактор З. Горбунова

Корректор Л. Котова

Заказ 1627/3

Изд. № 13

Тираж 612

Подписное

НПО Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2