



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
B01J 27/00 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 27/10 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C10G 27/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009119562/04**, **25.05.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.05.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **25.05.2009**

(45) Опубликовано: **10.01.2011** Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2002/079373**, **10.10.2002**. **RU 2326735 C2**, **20.06.2008**. **SU 513069**, **05.05.1976**. **RU 2230096 C1**, **10.06.2004**. **US 4412913 A**, **01.11.1983**.

Адрес для переписки:

**105043, Москва, Измайловский б-р, 10, кв.4,
пат.пов. Л.Г.Мысковой, рег.№ 132**

(72) Автор(ы):

**Исиченко Игорь Валентинович (RU),
Плетнева Инна Владимировна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

ВВСА ИНВЕСТМЕНТС ГРУПП ИНК (SC)

(54) КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам окислительной очистки нефти и нефтяных дистиллятов, в частности топочного мазута, от меркаптанов и сероводорода и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности. Описан способ получения катализатора для окислительной демеркаптанации нефти и нефтяных дистиллятов на основе комплекса производного переходного металла с азотсодержащим лигандом, отличающийся тем, что готовят смесь вода - моноэтаноламин в соотношении 20/80% об., в указанной смеси растворяют расчетные количества производного переходного металла и алифатического амина при мольном

соотношении их от 1/1 до 1/4, полученный таким образом гомогенный катализатор выдерживают далее при температуре 80-95°C в течение 0,5-1,0 час и при этом через раствор катализатора пропускают воздух, причем в качестве производного переходного металла используют хлориды, ацетаты, оксихлориды или нафтенаты кобальта, никеля или меди, а в качестве азотсодержащих лигандов используют алифатические амины. Технический результат - полученный катализатор позволяет получить высокочистые нефть и нефтяные дистилляты за счет более полного окисления серосодержащих соединений при одновременном улучшении технико-экономических показателей процесса. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
B01J 27/00 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 27/10 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C10G 27/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2009119562/04, 25.05.2009**(24) Effective date for property rights:
25.05.2009

Priority:

(22) Date of filing: **25.05.2009**(45) Date of publication: **10.01.2011 Bull. 1**

Mail address:

**105043, Moskva, Izmajlovskij b-r, 10, kv.4,
pat.pov. L.G.Myskovoij, reg.№ 132**

(72) Inventor(s):

**Isichenko Igor' Valentinovich (RU),
Pletneva Inna Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

VVSA INVESTMENTS GRUPP INK (SC)

(54) CATALYST OF OIL AND OIL DISTILLATES OXIDISING SWEETENING AND METHOD OF ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to catalysts of oxidising purification of oil and oil distillates, particularly fuel oil of mercaptans and carbon sulphides, and can be used in oil refining. Proposed method comprises using the complex of derivative transition metal with nitrogen-containing ligand and differs from known method in that water-monocolamine mix is prepared in the ratio of 20/80 vol. %. Design amounts of derivative transition metal and aliphatic amine are dissolved in aforesaid mix

with their molar ratio varying from 1/1 to . Homogeneous catalyst thus produced is then kept at 80-95°C for 0.5-1.0 h. Note here that air is forced through catalyst solution. Note also that said derivative transition metal is represented by chlorides, acetates, cobalt, nickel or copper oxychloride or naphthenates, while nitrogen-containing ligands are represented by aliphatic amines.

EFFECT: catalyst slows producing high-quality oil and oil distillates.

2 tbl, 12 ex

Изобретение относится к катализаторам окислительной очистки нефти и нефтяных дистиллятов, в частности топочного мазута, от серы и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности.

Известны гетерогенные катализаторы демеркаптанализации нефти и нефтяных дистиллятов окислением серосодержащих соединений кислородом воздуха в присутствии щелочи на основе соединений переходных металлов, нанесенных на твердые носители [1, 2].

Основным недостатком указанных катализаторов является невысокая степень окисления серосодержащих соединений в нефти и нефтяных дистиллятах, значительные расходы щелочи и технологическое несовершенство процесса, осуществляемого в две стадии.

Известна также каталитическая редокси-система демеркаптанализации нефти и нефтяных дистиллятов, включающая ионы трехвалентного железа и гетерополикислоту, которая обеспечивает полное реокисление восстановленного иона двухвалентного железа до трехвалентного кислородом воздуха [3].

Недостатком указанного катализатора также является невысокая степень удаления меркаптанов и сероводорода, и, кроме того, использование редокси-системы такого рода может привести к интенсивной коррозии технологического оборудования.

Известен также катализатор демеркаптанализации нефти и нефтяных дистиллятов путем обработки их кислородом воздуха в присутствии гетерогенного катализатора на основе водорастворимых неорганических солей меди, железа, никеля или кобальта, нанесенных на углеродный волокнистый материал, содержащий окислы кальция, магния, меди, марганца, железа, цинка и алюминия в количестве до 0,03 мас. [4].

Основными недостатками указанного катализатора являются недостаточно высокая степень окисления меркаптанов в нефти и нефтяных дистиллятах, низкая стабильность каталитической активности катализатора и большая энергоемкость процесса.

Наиболее близким к заявляемому катализатору по технической сущности и достигаемому результату является катализатор окислительной демеркаптанализации нефти, на основе хлоридов меди (I и II), связанной в комплекс с аммиаком нанесенных из спиртового или водно-спиртового раствора на минерал из групп гидрослюд или слоистых силикатов. Содержание меди в катализаторе составляет 1-5% мас. по отношению к минеральной подложке [5].

Основными недостатками указанного катализатора являются невысокая степень окисления серосодержащих соединений в нефти и нефтяных дистиллятах, вызванная низкой стабильностью катализатора.

Техническим результатом, на достижение которого направлено создание данного изобретения, является повышение активности катализатора и получение нефти и нефтяных дистиллятов высокой чистоты за счет более полного окисления серосодержащих соединений.

Поставленный технический результат достигается тем, что в катализаторе в качестве производного переходного металла используют хлориды, ацетаты или нафтенаты кобальта, никеля или меди, а в качестве азотсодержащих лигандов используют алифатические амины и в катализаторе мольное соотношение производное переходного металла/азотсодержащий лиганд составляет от 1/1 до 1/4.

В качестве производного переходного металла используют хлориды никеля и кобальта, ацетаты меди и никеля, нафтенаты меди и кобальта, оксихлорид меди (II).

В качестве азотсодержащих соединений используют амины, например метиламин,

этиламин, изопропиламин, триэтиламин и др. алифатические амины.

Отличительными признаками предлагаемого катализатора являются использование соединения переходного металла, и в частности, никеля (II), кобальта (II) или меди (I, II) в комплексе с алифатическими аминами при соотношении соединения переходного металла/алифатический амин от 1/1 до 1/4.

Катализатор получают растворением в смеси вода - моноэтаноламин в соотношении 20/80% об., расчетные количества производного переходного металла и алифатического амина и полученный таким образом гомогенный катализатор выдерживают далее при температуре 80-95°C в течение 0,5-1,0 час и при этом через раствор катализатора пропускают воздух.

Указанные отличительные признаки как по составу катализатора, так и по приготовлению его позволяют получить высокоактивный катализатор демеркаптанации нефти и нефтяных дистиллятов с более высокой степенью окисления серосодержащих соединений при существенном снижении затрат на очистку целевого продукта.

Изобретение может быть осуществлено следующим образом

Готовят смесь вода - моноэтаноламин в соотношении 20/80% об., в указанной смеси растворяют расчетные количества производного переходного металла, например нафтената кобальта, и алифатического амина, например трибутиламина, в соотношении 1/1-1/4 и полученный таким образом гомогенный катализатор выдерживают далее при температуре 80-95°C в течение 0,5-1,0 час и при этом через раствор катализатора пропускают воздух. Затем раствор катализатора охлаждают до комнатной температуры.

Полученный таким образом гомогенный катализатор может быть использован как в реакторах периодического действия, так и в проточных реакторах.

Для лучшего понимания изобретение может быть проиллюстрировано, но не исчерпано следующими примерами его конкретного осуществления.

Пример 1

Приготовление катализатора

В стеклянную трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, оборудованную механической мешалкой, термометром и боковым вводом газа заливают 40 мл дистиллированной воды и 160 мл этаноламина, далее при перемешивании в водно-этанолламинной смеси последовательно растворяют 2,0 г оксихлорида меди (II) и 1,6 г этаноламина, включают продувку системы воздухом, нагревают раствор в колбе до температуры 90°C и термостатируют при этой температуре в течение 30 мин (0,5 часа). Готовый раствор катализатора охлаждают до комнатной температуры. Мольное и массовое соотношение компонентов катализатора составляет 1/2,1 М/М и 55,5%/44,5% соответственно.

Примеры 2-5

Катализатор на основе других соединений перечисленных выше переходных металлов и алифатических аминов готовят как в Примере 1 за исключением того, что изменяют соотношение компонентов и параметры процесса. Состав и соотношение компонентов приготовленных катализаторов в соответствии с настоящим изобретением приведены в Таблице 1.

Следует отметить, что заявляемый катализатор может быть также нанесен на соответствующую инертную подложку - пористую структуру, сетку, решетку и т.п. - т.е. иммобилизован. В этом случае катализатор естественно переходит в категорию гетерогенных.

Пример 6

Катализатор готовят как в Примере 1 за исключением того, что осаждают его из раствора на носитель из стекловолокна с последующей сушкой при 70°C. Получают гетерогенный катализатор, содержащий 0,3 г меди на 100 г стекловолоконной подложки.

Пример 7

Испытания катализатора

Готовят модельный мазут с содержанием сероводорода 0,01-0,02% мас.

В реактор периодического действия с мешалкой объемом 1,5 л загружают 1,0 л модельного мазута, содержащего сероводород в количестве 0,01% и 2 мл раствора катализатора по Примеру 1, подкисляют систему до pH 5,5-6,0. Процесс очистки мазута от серосодержащих соединений ведут при температуре 80°C в течение 1,5 часа. В процессе очистки в реактор подают азотно-воздушную смесь с содержанием кислорода 5% объемных. По окончании процесса мазут выгружают и анализируют на содержание сероводорода. Содержание сероводорода в мазуте составляет 1,5 ppm.

Пример 8

В реактор периодического действия с мешалкой объемом 1,5 л загружают 1,0 л модельного мазута, содержащего сероводород в количестве 0,01% и 50 г катализатора по Примеру 6, подкисляют систему до pH 5,5-6,0. Процесс очистки мазута от серосодержащих соединений ведут при температуре 80°C в течение 2,5 часа. В процессе очистки в реактор подают азотно-воздушную смесь с содержанием кислорода 3,5% объемных. По окончании процесса мазут выгружают и анализируют на содержание сероводорода. Содержание сероводорода в мазуте составляет 2,0 ppm.

Примеры 9-12

Испытания катализатора проводят как в Примере 7 за исключением того, что используют катализаторы №№2-5 по Таблице 1. Параметры процесса, используемые катализаторы и результаты испытаний приведены в Таблице 2.

Как видно из описания изобретения и примеров его осуществления, заявляемый катализатор позволяет получить высокочистый мазут за счет более полного окисления серосодержащих соединений и повышения стабильности каталитической системы при одновременном улучшении технико-экономических показателей процесса.

Источники информации

1. RU 2145972 C1, М.кл. В01J 32/00, опубл. 2000 г.
2. RU 2186087 C2, C10G 27/10, 2002 г.
3. EP 1 373 438 A1, М.кл. В01J 31/26, опубл. 2004 г.
4. RU 2076892 C1, М.кл. C10G 27/04, опубл. 2000 г.
5. RU 2326735 C2, М.кл. В01J 37/04, опубл. 2006 г. - прототип.

Таблица 1

| №№ п/п | Соединение переходного металла, (г) | Азотсодержащий лиганд, (г) | Продолжительность термостатирования, температура (час, °С) | Примечание Мольное и мас. соотношение |
|--------|-------------------------------------|----------------------------|--|---------------------------------------|
| 2 | Ацетат меди (I), 1,3 г | трибутиламин, 10,0 г | 0,5 час, 90°C | 1/5 М/М 11,5/88,5% |
| 3 | Нафтенат кобальта (II), 2,5 г | Изопропиламин, 1,2 г | 1,0 час, 95°C | 1/3 М/М 67,6/32,6% |
| 4 | Хлорид никеля (II), 1,5 г | Этиламин, 2,1 г | 0,75 час, 80°C | 1/4,3 М/М 41,7/58,3% |
| 5 | Хлорид меди (II) 1,3 г | Этиламин, 1,3 г | 0,75 час, 80°C | 1/2,1 М/М 50/50% |

Таблица 2.

| Пример № | Начальное содержание сероводорода в мазуте (%) | Катализатор по примеру из Таблицы 1 | Продолжительность процесса (час) | Температурный режим (°C) | Содержание H ₂ S (ppm) |
|----------|--|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 5 7 | 0,01 | Ацетат меди(I), трибутиламин | 1,0 | 80 | 2,0 |
| 8 | 0,01 | Нафтенат кобальта (II), изопропиламин | 1,0 | 80 | 2,0 |
| 9 | 0,01 | Хлорид никеля (II), этиламин | 1,5 | 80 | 2,0 |
| 10 10 | 0,02 | Хлорид меди (II), этиламин | 2,5 | 120 | 2,0 |

Формула изобретения

Способ получения катализатора для окислительной демеркаптанализации нефти и нефтяных дистиллятов на основе комплекса производного переходного металла с азотсодержащим лигандом, отличающийся тем, что готовят смесь вода-моноэтаноламин в соотношении 20/80 об.%, в указанной смеси растворяют расчетные количества производного переходного металла и алифатического амина при мольном соотношении их от 1/1 до 1/4, полученный таким образом гомогенный катализатор выдерживают далее при температуре 80-95°C в течение 0,5-1,0 ч и при этом через раствор катализатора пропускают воздух, причем в качестве производного переходного металла используют хлориды, ацетаты, оксихлориды или нафтенаты кобальта, никеля или меди, а в качестве азотсодержащих лигандов используют алифатические амины.