



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 27.09.79 (21) 2820254/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.06.81. Бюллетень №23

Дата опубликования описания 23.06.81

(11) 840088

(51) М. Кл.³

C 10 G 29/12

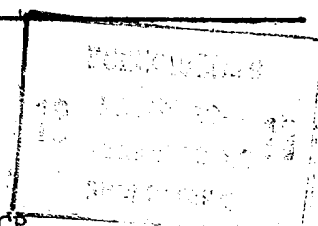
(53) УДК 665.75
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Н.К. Ляпина и М.А. Парфенова

(71) Заявитель

Институт химии Башкирского филиала АН СССР



(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ БЕНЗИНА ОТ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1

Изобретение относится к нефте-переработке, а именно к технологии получения малосернистых бензинов, и может быть использовано в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Известен способ очистки бензина от сероорганических соединений путем обработки исходного сырья водным раствором хлористой меди [1].

Недостатком известного способа является низкое качество бензина после очистки, а также в среде хлористой меди наблюдается значительная коррозия металлической поверхности аппаратуры.

Наиболее близкой к предлагаемой является очистка бензинов с помощью металлоорганических соединений, π -комплексов или солей металлов с последующей обработкой реакционной смеси хелатирующими агентами, например ортофенатролином, α , α' -дипиридилом или β -дикетонами. Этот способ заключается в том, что бензин нагревают в присутствии соединений переходного металла (металлоорганические соединения, π -комплексы или соли переходных металлов). Сероорганические соединения взаимодействуют с

2

перечисленными агентами и образуют нелетучие соединения. После этого реакционную смесь обрабатывают хелатирующими агентами, которые дают прочные комплексы с переходными металлами. Следующей стадией является выделение очищенного продукта, например перегонкой с водяным паром или при пониженном давлении, или горячим фильтрованием через слой адсорбента (окись алюминия, силикагель, активированный уголь). При этом содержание серы в бензине снижается в среднем в 2-3 раза. Степень очистки бензина - 56-68% [2].

Однако в данном процессе отделение образующихся комплексов и их полное удаление представляет значительные трудности, связанные с проведением при нагревании двухкратной обработки бензина и его дополнительной перколяции или перегонки. При этом применяются в качестве комплексообразующих и хелатирующих агентов дорогостоящие трудносинтезируемые соединения.

Кроме того, бензины для обессеривания берутся с низким содержанием общей серы (в основном из малосернистых нефтей).

30

Цель изобретения - повышение степени очистки.

Поставленная цель достигается тем, что в способе очистки бензина от сероорганических соединений путем обработки исходного сырья комплексобразующим соединением с последующим выделением очищенного продукта, в качестве комплексобразующего соединения используют дигидрохлорид сульфата меди в количестве 3-10 вес.% от исходного сырья.

Бензиновые дистилляты подвергают обработке реагентом $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ при комнатной температуре. Расход реагента составляет 3-10 вес.% от дистиллята. В течение 1 ч реагент интенсивно перемешивается с дистиллятом, затем смесь отстаивается 2 ч. Фильтрованием отделяют полученный комплекс дигидрохлорида меди с сероорганическими соединениями от дистиллята. Обессеренный бензиновый дистиллят отмывают 2-3 раза 1%-ным водным раствором щелочи (NaOH) и дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Сероорганические соединения в случае необходимости подвергают регенерации из комплекса их с дигидрохлоридом сульфата меди. Комплекс дигидрохлорида сульфата меди с сероорганическими соединениями отмывают от нефтепродукта n -пентаном, а затем разлагают небольшим количеством горячей воды.

Многочисленными экспериментами установлено, что расход реагента определяется содержанием серы в бензине и существенно влияет на глубину очистки бензина. Расход реагента ниже 3 вес.% не позволяет достигнуть требуемой глубины очистки (ниже 0,03%), а выше 10 вес.% - практически не влияет на степень очистки.

Продолжительность перемешивания сырья и комплексобразующего агента влияет как на глубину очистки, так и на качество очищенного бензина. Найдено, что при уменьшении принятого времени перемешивания (менее 1 ч), увеличивается содержание серы общей и сульфидной в очищенном дистилляте, а при увеличении продолжительности перемешивания более 1 ч усиливаются побочные процессы (смолообразование, конденсация, уплотнение молекул), вместе с тем глубина очистки почти не изменяется.

При обессеривании бензинового дистиллята содержание сероорганических соединений после одной обработки уменьшается в 7 раз (степень очистки бензина - 86%). При этом выход рафината составляет 98,5%. Это свидетельствует о том, что исследуемый экстрагент селективен только к сероорганическим соединениям, а углеводородные компоненты практически

не затрагиваются, что важно для сохранения хороших эксплуатационных свойств топлив.

Таким образом, предлагаемый способ основан на селективном взаимодействии реагента $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ с сероорганическими соединениями (сульфидами и тиофенами).

Дигидрохлорид сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$) представляет собой кристаллический порошок бурого цвета, гигроскопичен. Реагент доступен и недорогой, получается из доступного сырья, т.е. взаимодействием хлористого водорода с обезвоженным сульфатом меди. Используемый в процессе удаления сероорганических соединений сульфат меди регенерируется из водного раствора практически без потерь.

Предлагаемый способ очистки бензиновых дистиллятов от НК до 190° отличается селективностью, технологичностью. Способ прост в аппаратурном оформлении и легко осуществим на нефтеперерабатывающих заводах.

Кроме того, он позволяет получить очищенные топлива без потерь углеводородных компонентов, а следовательно, с сохранением базовых октановых чисел.

Пример 1. 250 мл (182 г) бензина прямой гонки высокосернистой западносургутской нефти (пределы кипения $40-190^\circ$, содержащего 0,2 вес.% общей и 0,11 вес.% сульфидной серы и 9 г 5% дигидрохлорида сульфата меди помещают в колбу с механической мешалкой. Гетерогенную смесь интенсивно перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре, затем отстаивают 2 ч. Реакционную смесь фильтруют с целью отделения обессеренного бензина (рафината) от комплекса дигидрохлорида сульфата меди с сероорганическими соединениями. Рафинат отмывают 1%-ным водным раствором щелочи (NaOH) и дистиллированной водой до нейтральной среды. После высушивания над прокаленным хлористым кальцием анализируют на содержание общей и сульфидной серы. Количество рафината 178 г, что составляет 98,5% от загрузки бензина. Содержание общей серы составляет 0,03%. Сульфидная сера в топливе отсутствует. Степень очистки от сероорганических соединений 85%.

Пример 2. 250 мл бензина прямой гонки высокосернистой арланской нефти (пределы кипения $40-200^\circ$, содержащего 0,14 вес.% общей и 0,09 вес.% сульфидной серы) обрабатывают 7 г (4%) дигидрохлорида сульфата меди в условиях примера 1. После отстоя и фильтрования получают обессеренный рафинат с содержанием общей серы 0,02 вес.%. Сера сульфидная от-

сутствует. Выход дистиллята после очистки 98,7%.

Пример 3. 250 мл бензина прямой гонки высокосернистой арланской нефти (пределы кипения 50-220°, содержащего 0,26 вес.% общей и 0,2 вес.% сульфидной серы) аналогично примеру 1 обрабатывают 18,2 г (10%) дигидрохлорида сульфата меди. После отстоя и фильтрования получают обессеренный рафинат с содержанием общей серы 0,04%, сульфидной 0,01%. Выход дистиллята после очистки 98,2%. Степень очистки от сероорганических соединений 85%.

Пример 4. 250 мл бензина прямой гонки сернистой Самотлорской нефти (пределы кипения 40-190°, содержащего 0,08 вес.% общей и 0,02 вес.% сульфидной серы аналогично примеру 1 обрабатывают 5 г (3%) дигидрохлорида сульфата меди. После отстоя и фильтрования получают обессеренный рафинат с содержанием общей серы 0,015 вес.%. Сера сульфидная отсутствует. Выход дистиллята после очистки 98,5%.

Формула изобретения

Способ очистки бензина от сероорганических соединений путем обработки исходного сырья комплексобразующим соединением переходных металлов с последующим выделением очищенного продукта, отличающемся тем, что, с целью повышения степени очистки, в качестве комплексобразующего соединения используют дигидрохлорид сульфата меди в количестве 3-10 вес.% от исходного сырья.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Карузин В.П. и др. Очистка топлив хлоридом меди. Труды Куйбышевского научно-исследовательского института нефтяной промышленности. вып.32, 1965, с. 28-36.
2. Авторское свидетельство СССР № 491683, кл. С 10 G 29/06, 1975 (прототип).

Редактор Н. Кончицкая Составитель Н. Богданова
Техред Ж. Кастелевич Корректор С. Щомак

Заказ 4661/32

Тираж 548

Подписное

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

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4