



# SZABADALMI LEÍRÁS

175553

Bejelentés napja: 1976. VI. 11.

(UI—236)

Nemzetközi osztályozás:

C 10 G 29/00

Elsőbbsége: Amerikai Egyesült Államok: 1975. VI. 12.  
(590 525)

Közzététel napja: 1980. II. 28.

Megjelent: 1981. II. 28.

Feltalálók:

Carlson David Harold Joseph kutató vegyész, Park Ridge, Urban Peter jr. kutató vegyész, Northbrook, Illinois, Amerikai Egyesült Államok

Szabadalmas:

UOP Inc. Des Plaines, Illinois, Amerikai Egyesült Államok

## Eljárás ásványolajpárlatok merkaptánmentesítésére

1

A találmány tárgya eljárás az ásványolajdesztillátum félkész termékekben levő merkaptán átalakítására. Részletesebben meghatározva a találmány tárgya olyan eljárás a merkaptán-, olefin- és diénvegyületeket tartalmazó kőolajdesztillátum félkész termékek átalakítására, amelynek lényege az ásványolajpárlatnak oxigéntartalmú gázatmoszférában, 8 és 14 közötti pH tartományú közegben 4,4', 4'''-kobalt-ftalocianin-tetraszulfonát katalizátor jelenlétében való kezelése.

A merkaptán átalakítása ásványolajpárlatokban jól ismert. Például ismeretes, hogy a különféle merkaptán-vegyületeket tartalmazó könnyű benzin félkész terméket fém-ftalocianin-vegyületekkel lehet kezelni, hogy a könnyű benzin félkész termékben levő merkaptán-vegyületek diszulfid-vegyületekké alakuljanak. Az ásványolajdesztillátum félkész termékben a merkaptán-vegyületek átalakítása a merkaptán-vegyületek rossz szaga miatt szükséges, ez teszi szükségessé kénmentesre kezelt (Indoctor-sweet) terméké történő átalakításukat. Az átalakításnak a gyakorlatban ismert legkönnyebb módja az, ha a merkaptán-vegyületeket diszulfid-vegyületekké alakítjuk. A merkaptán-vegyületek átalakításának nehézsége attól függ, hogy a kőolajdesztillátum félkész termékben milyen merkaptán-vegyületek vannak jelen. A könnyű párlat félkész termékben, például az egyenes lepárlású könnyű benzinben kevés szénatomos alkilmerkaptánok vannak, ezeket bármely ismert fémtalocianin-katalizátorral könnyű oxidálni. Amint azonban a félkész termék összetétele bonyolultabbá válik, a különféle merkaptán-vegyületek is bonyolultabbak, és

2

ezért átalakításuk nehézkes. Azok az ásványolajdesztillátum félkész termékek, amelyekben a merkaptán-, olefin és diénvegyületek nagy mennyiségben vannak jelen — ilyen például a lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin (FCC) félkész termék —, nagyon nehezen átalakítható merkaptánokat, például aromás merkaptánokat és elágazó láncú alkilmerkaptánokat, többek között dodecilmerkaptánt tartalmaznak. A merkaptán kezelésének vagy átalakításának nehézségeként ismeretes az, hogy egyes, lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félkész termékekben olyan merkaptán-vegyületek vannak, amelyek bizonyos összetételű katalizátorok jelenlétében nem alakíthatók át. Például tudjuk, hogy a lebegő katalizátorral krakkolt, merkaptántartalmú könnyű benzin félkész terméket 4,4'-kobalt-ftalocianin-diszulfonát jelenlétében nagyon nehéz kénmentessé vagy lényegileg merkaptánmentessé alakítani.

A régi tapasztalattal ellentétben most azt találtuk, hogy a lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félkész termékben levő merkaptánok könnyen átalakíthatók diszulfidokká úgy, hogy 8 és 14 közötti pH-jú közegben és oxigéntartalmú atmoszférában 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftalocianin-tetraszulfonát katalizátor jelenlétében kezeljük. A találmány lehetővé teszi, hogy a lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félkész termékben jelenlevő, mindeddig nagyon nehezen átalakítható merkaptán-vegyületek átalakulásának eredményeként kénmentes terméket kapjunk. A találmány szerinti eljárás azt is lehetővé teszi, hogy a káros és rossz szagú vegyületek eltávolításának eredményeként gazdaságo-

sabb módszerrel állítson elő olyan ásványolajpárlatokat, amelyekben nagy a dién- és olefinvegyület tartalom.

A találmány szerinti eljárás előnyét bizonyítja az, hogy az eljárás lehetővé teszi a rossz szagú vagy savas ásványolajdesztillátumok, például a lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félkész termék feldolgozását és ennek a párlatnak kénmentes terméké történő átalakítását, és ezáltal a feldolgozó működésének és gazdaságosságának megjavítását.

A találmány tárgya tehát eljárás a sok merkaptán-, dién- és olefinvegyületeket tartalmazó ásványolajdesztillátum félkésztermékben levő merkaptán-vegyületek átalakítására.

Továbbá a találmány tárgya eljárás a lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félkész termékben levő merkaptán-vegyületek átalakítására olyan katalizátor használatával, amely a merkaptánt jobb hatásokkal alakítja diszulfiddá.

A találmány olyan eljárás a merkaptán-, dién- és olefinvegyületeket tartalmazó ásványolajdesztillátum félkész termék átalakítására, amely magában foglalja az ásványolajdesztillátumnak oxigéntartalmú gázatmoszférában, 8 és 14 közötti pH-jú közegben, 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát katalizátorral megfelelő körülmények között való kezelését, és a kapott kezelést.

A találmány egyik előnyös végrehajtási módja eljárás 240 rész/millió rész merkaptánt tartalmazó lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félkész terméknek levegő jelenlétében, 11 pH-jú nátriumhidroxid-oldatban oldott 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát katalizátorral, 25 °C hőmérsékleten és 1 atmoszféra nyomáson történő kezelésére és a kapott termék 4 perc után való kinyerésére.

Amint az előzőekben megállapítottuk, a találmány tárgya eljárás a merkaptán-, olefin- és diénvegyületeket tartalmazó ásványolajdesztillátum félkész termék kezelésére, és magában foglalja az említett félkész terméknek oxigéntartalmú gázatmoszférában és 8 és 14 közötti pH-jú közegben 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát katalizátor jelenlétében megfelelő körülmények között való kezelését. A kezelés a 15 és 300 °C közötti hőmérsékleten és az 1 és 100 atmoszféra közötti nyomáson történhet. Ha a találmány szerinti eljárásban a megengedhető nyomások légköriénél nagyobbak, a nagyobb nyomások úgy érhetők el, hogy a reakcióterbe oxigéntartalmú gázt vezetünk be, vagy szükség esetén lényegileg iners gázt keverhetünk az oxigéntartalmú gázhoz, hogy biztosítsuk a rendszer teljes nyomását, mivel a rendszerben a parciális nyomások összege egyenlő a rendszer teljes nyomásával. Az alkalmas oxigéntartalmú gázok közé tartozik az oxigén, az oxigént és nitrogént tartalmazó gázkeverékek (levegő), az oxigén-xenon keverékek, oxigén-nitrogén-hélium keverékek, oxigén-hélium keverékek, oxigén-argon-kripton keverékek stb.

A találmány szerint betáplálásra kerülő félkész terméket merkaptán-, olefin- és diénvegyületeket tartalmazó ásványolajdesztillátumként határoztuk meg. A merkaptán-vegyületek mennyisége kénre számított 20 rész/millió rész merkaptán és kénre számított 100 rész/millió rész merkaptán között lehet. A találmány szerinti ásványolajdesztillátum diéntartalma g jód/100 g ásványolajdesztillátumként számítva 0,5 g diénvegyület-

től 3,5 g diénvegyületig terjedhet. Az olefinvegyületek mennyisége g bróm/100 g ásványolajdesztillátumként meghatározva, 20,5 g és 70,0 g olefinvegyület között lehet. Ismeretes, hogy a lebegő katalizátorral krakkolt ásványolajdesztillátumoknak különböző kémiai tulajdonságaik vannak, és ezek a tulajdonságok olyan tényezőktől függenek, mint a lebegő katalizátoros krakkoló egységbe eredetileg betáplált anyag minősége, a krakkoló egységben levő katalizátor összetétele és az eredetileg betáplálásra került anyag katalitikus krakkolásának módszere. A találmány kiterjed arra, hogy betáplálásra kerülő anyagként minden lebegő katalizátoros krakkoló egységből származó benzin használható. A lebegő katalizátorral krakkolt benzinpárlatok merkaptán-tartalma rendszerint aromás természetű, például tiofenil lehet. A merkaptán-tartalom alifás jellegű is lehet, ilyen például a metilmerkaptán, etilmerkaptán, propilmerkaptán, butilmerkaptán, amilmerkaptán, hexilmerkaptán, heptilmerkaptán, nonilmerkaptán, decilmerkaptán és más egyéb egyenes láncú, 1–20 szénatomos alifás merkaptán-vegyületek. A lebegő katalizátorral krakkolt benzinpárlatok merkaptán-tartalma azonban elágazó láncú alifás merkaptán-vegyületeket is magában foglalhat, ilyen a dodecilmerkaptán és más különféle nehezen kezelhető merkaptán-vegyület. A tiofenol-merkaptán-vegyületek más szubsztituensekkel, például alkil-, karboxil-, alkoxi-, aril-, alkaril-, aralkil- vagy alkohol-csoportokkal lehetnek szubsztituálva.

A találmány szerinti katalizátorkészítmény 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát vegyületet tartalmaz.

Ismeretes, hogy ez a vegyület a katalizátorgyártás különféle módszereivel állítható elő. Egyik ilyen eljárásban triammónium-szulfotálátot karbamiddal és kobaltszulfát-heptahidráttal bórsav jelenlétében reagáltatnak. A találmány mindazokra a katalizátorkészítményekre kiterjed, amelyek ásványolajdesztillátum félkész termék — 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát folyadék-folyadék kétfázis-rendszerben lehetnek jelen. A folyadék-folyadék kétfázis-rendszerként definiálható, amelyben az egyik fázis merkaptán-, olefin- és diénvegyületeket tartalmazó ásványolajdesztillátum félkész termék és a másik fázis a 8 és 14 közötti pH-jú folyékony reakcióközegben levő kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát katalizátor. A merkaptán-vegyületek átalakulása a folyadék-folyékony kétfázisú rendszerben a két fázis határfelületén megy végbe és a katalizátorral való érintkezésen alapszik. A folyadék-folyadék rendszerben a reakcióközeg bármely alkalikus vegyület, például nátriumhidroxid, káliumhidroxid, lítiumhidroxid, rubidiumhidroxid, céziumhidroxid, báriumhidroxid, stronciumhidroxid, kalciumhidroxid, magnéziumhidroxid, berilliumhidroxid, ammóniumhidroxid, piridin, piperidin, pikolin, lutidin, kinolin, pirrol, indol, karbazol, akridin vagy bármely alkalikus kvaterner ammóniumvegyület, például tetrabutilammóniumhidroxid, tetraamilammóniumhidroxid, tetrapropilammóniummetoxid, tetraamilammóniummetoxid, tetraetilammóniummetoxid, dietilamin, trietilamin, tetrametiléndiamin, tetraetilénpentamin, feniléndiamin lehet, de a reakcióközeg pH-jának 8 és 14 között, előnyösebben 9 és 11 között kell lenni.

A találmány egyik előnyös megvalósításában a találmány szerinti katalizátorrendszer a rögzített ágyú katalizátorrendszerből áll. A rögzített ágyú katalizátor jól

ismert, és a találmány szerint a 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát van a rögzített ágyon diszpergálva. Rögzített ágyként bármely szilárd anyag, például alumíniumoxid, kvasav, magnéziumoxid, talliumoxid, cirkóniumoxid, szén, faszén,  $\gamma$ -alumíniumoxid, mordenit, faujazit, horzsakő stb. használható.

A katalizátorrendszerben a 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát az egész rendszer 0,0001 súlyszázalékától 10,00 súlyszázalékig terjedő mennyiségben lehet jelen. Ez a súlyszázalékos mennyiség mind a rögzített ágy katalizátorrendszerre, mind az ásványolajdeszillátum-félfélsztertermék — 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát kétfázisú folyadék-folyadék rendszerre vonatkozik.

A kapott kezelt termék lényegileg ugyanannyi olefin- és dién-vegyületet tartalmaz, mint amennyi a kezelés előtt volt, de merkaptán-tartalma nagymértékben csökkent. A merkaptán-vegyületek olyan mértékben alakultak át diszulfid-vegyületekké, hogy a kapott ásványolajdeszillátum gyakorlatilag merkaptánmentes. A visszamaradt merkaptán-vegyületek mennyisége elég csekély ahhoz, hogy az ásványolajdeszillátumot kénmentes terméknek lehessen minősíteni. A kénmentesre kezelt („doctor sweet”) kifejezés a merkaptánmennyiség meghatározására használt elemzési módszertől függ, de a benzinpárlatokban kénként számított 5 rész/millió rész merkaptán, és a petróleumpárlatokban kénként számított 20 rész/millió rész merkaptánmennyiség között lehet.

Megjegyezzük, hogy az említett merkaptánok, katalizátor-rendszerek és rögzítettágyas rendszerek csak a találmány szerint alkalmazható vegyületeket és rendszereket képviselő példák, és a találmány nem korlátozódik ezekre.

A következő példák a találmány szerinti eljárást szemléltetik, de hatályát semmiképpen nem korlátozzák. A hőmérsékleti adatokat Celsius-fokban adjuk meg.

#### 1. példa

Ez a példa azt szemlélteti, hogy összehasonlítsuk a lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félfélszterterméknek diszulfonát kobalt-ftálocianin-vegyülettel történő kezelését a 2. példa szerinti kobalt-ftálocianin-tetraszulfonátot tartalmazó katalizátorral történő kezeléssel. A találmány szerinti eljárással kapott meglepő eredmények azt mutatják, hogy a 2. példa szerinti tetraszulfonát vegyület jelenlétében rövidebb idő alatt nagyobb mértékben alakulnak át a merkaptán-vegyületek, míg ezzel szemben az 1. példa szerinti diszulfonvegyület jelenlétében az átalakulás csak korlátozott. A diszulfonált kobalt-ftálocianin-vegyületet előállítottuk, elemeztük, és azt találtuk, hogy az I. táblázatban feltüntetett szulfonált származékokat tartalmazza.

I. táblázat

Izomer	Súlyszázalék
monoszulfonát	6,3
diszulfonát	59,6
trisulfonát	25,6
tetraszulfonát	8,5
	100,0

Ezt a katalizátort 10 Bé<sup>o</sup>-os nátriumhidroxid-oldatból álló reakcióközegben 25°-on 8 percig 1 atmoszférayomáson lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félfélsztertermék kezelésére használtuk. A II. táblázatban közöljük a 8 percnyi időszak alatt különböző időpontokban talált viszonylagos merkaptántartalmat.

II. táblázat

Időpont	Rész/millió rész merkaptán
0	240
2	25
4	23
6	15 „kénmentesre kezelt”
8	4

#### 2. példa

Ebben a példában tetraszulfonált katalizátort állítottunk elő, elemeztük, és azt találtuk, hogy a kapott termék a kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát 100%-osan tetraszulfonált izomerjét tartalmazza. Ezt a katalizátort az 1. példában használt lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félfélsztertermékhez hasonló alikvot mennyiség kezelésére, nátriumhidroxidot tartalmazó ugyanolyan reakcióközegben és ugyanannyi levegőmennyiség jelenlétében azonos hőmérsékleti és nyomáskörülmények között használtuk. A III. táblázatban a merkaptánmentesítő eljárás eredményeit összesítettük.

III. Táblázat

Időpont, perc	Súlyrész/millió rész merkaptán
0	240
2	13
4	2 „kénmentesre kezelt”
6	1
8	1

Ugyanazon félfélszterterméket kezelve ezzel a katalizátorral és a 2. példa szerinti kapott eredményeket összehasonlítva az 1. példában kapott eredményekkel, nyilvánvalóvá válik, hogy a találmány szerinti eljárás meglepő eredményeket szolgáltat. Az 1. példában 4 perc kezelési időtartam után a merkaptán mennyisége 23 rész/millió rész volt, viszont a 2. példa szerinti tetraszulfonált katalizátorral való kezelés után a merkaptán mennyisége 2 rész/millió részre csökkent. Az eredményekből az is látható, hogy az 1. példában 6—8 perc volt szükséges arra, hogy a termék kénmentessé váljék, míg a 2. példában a tetraszulfonált kobalt-ftálocianin-származékot használva a termék a 2. és 4. perc között már kénmentes.

#### 3. példa

Ebben a példában a merkaptánokat, olefineket és diéneket tartalmazó, lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félfélszterterméket nátriumhidroxidot és levegőt tartalmazó közegeben olyan rögzített ágyas módszerrel kezeltünk, amely abból állt, hogy a lebegő katalizátort 10 Bé<sup>o</sup>-os nátriumhidroxid-oldatból álló reakcióközegben 25°-on 8 percig 1 atmoszférayomáson lebegő katalizátorral krakkolt könnyű benzin félfélsztertermék kezelésére használtuk. A II. táblázatban közöljük a 8 percnyi időszak alatt különböző időpontokban talált viszonylagos merkaptántartalmat.

lizátorral krakkolt, merkaptán-tartalmú könnyű benzin félkész terméket  $\gamma$ -alumíniumoxidon diszpergált 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonátból készült rögzített ágy fölött óránként 3,0 liter tésebességgel vezetjük át. A kezelést 100° hőmérsékleten és 5 atmoszféra nyomáson hajtottuk végre. A nyomást a reakciórendszerbe történő levegőbevezetéssel értük el. A rögzített ágy fölött való áthaladás után a lebegő katalizátorral katalizált könnyű benzin terméket kinyertük, és a merkaptántartalmat meghatároztuk. Az elemzés eredményei azt mutatják, hogy az így kezelt könnyű benzinpárlat „kénmentesre kezelt” minőségű.

#### *Szabadalmi igénypontok*

1. Eljárás merkaptánt, olefineket és diéneket tartalmazó ásványolajpárlatok merkaptánmentesítésére azzal

jellemezve, hogy az ásványolajpárlatot oxigéntartalmú gázatmoszférában 8 és 14 pH-érték közötti közegben, 15 és 300 °C között és 1 és 100 atmoszféra közötti nyomáson 4,4', 4'', 4'''-kobalt-ftálocianin-tetraszulfonát katalizátorral érintkeztetjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja azzal jellemezve, hogy oxigéntartalmú gázatmoszféraként oxigént használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja azzal jellemezve, hogy oxigéntartalmú gázatmoszféraként levegőt használunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja azzal jellemezve, hogy ásványolajpárlatként könnyű benzinpárlatot használunk.