

УДК 665.62

ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ БЕСХЛОРОГО РЕАГЕНТА

© 2025 г. А. В. Ильин¹, А. В. Манекина¹, В. Д. Савеленко², У. А. Махова¹,
А. А. Шевцов¹, Н. О. Буров¹, Н. А. Климов¹,
Д. Ю. Мухина¹, А. С. Лядов^{1, *}, М. А. Ершов²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: lyadov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17.09.2025 г.

После доработки 06.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

В работе исследованы гомогенные катализаторы на основе переходных металлов и аминных лигандов в присутствии апротонных растворителей в процессе демеркаптанизации нефти с пониженным расходом реагента без разделения смеси. Показано, что каталитическая композиция на основе комплекса меди с диэтаноломином в присутствии диметилсульфоксида, этанола и воды является наиболее эффективной. Использование такого реагента при 80°C в течение 1 ч позволяет снизить содержание сероводорода и легких меркаптанов на 99% при расходе катализатора менее 1 г на 1 г удаляемых тиолов. Разработанная каталитическая система показала эффективность при очистке нефти в поточном режиме. Предложенный реагент может быть рекомендован для осуществления демеркаптанизации нефти в условиях промысла.

Ключевые слова: демеркаптанизация нефти, подготовка нефти к транспортированию, гомогенные катализаторы, комплексные соединения меди

DOI: 10.7868/S3034562625060099

Согласно требованиям ГОСТ Р 51858 товарная нефть в зависимости от массового содержания серосодержащих соединений подразделяется на два вида: для нефти вида 1 предельные концентрации составляют ≤ 20 ppm по сероводороду и ≤ 40 ppm по сумме метил- и этилмеркаптанов. Превышение этих показателей относит сырье к виду 2, где предельное содержание сероводорода и суммы легких меркаптанов не должно превышать 100 ppm.

Тем не менее некоторые добываемые нефти на территории Российской Федерации и прочих стран СНГ характеризуются высоким содержанием сероводорода и меркаптанов [1]. Например, в нефтях Тенгизского и Арланского месторождений содержание таких соединений может достигать нескольких сотен ppm, что существенно превышает обозначенные стандартом пределы [2]. Дополнительная обработка нефти не-

обходима для снижения концентрации тиолов во избежание коррозии оборудования и для получения коррозионностойких продуктов нефтепереработки [3].

Наиболее распространенные в России технологии очистки нефти и газового конденсата от сероводорода и меркаптанов основаны на физическом выделении легколетучих серосодержащих соединений отдувом углеводородным газом [4, 5], химическом извлечении данных веществ в форме натриевых солей в результате обработки раствором щелочи с последующей регенерацией каталитического комплекса или адсорбции серосодержащих соединений [6]. Такие методы очистки характеризуются низкими операционными затратами и низким расходом реагентов, но вместе с тем их реализация подразумевает строительство отдельных блоков

с реакционными емкостями и необходимостью очистки образующихся сточных вод, что приводит к значительному увеличению затрат, которые которые оправданы только при больших объемах добычи.

При малых объемах добычи и для доочистки нефти после отдува применяют альтернативную технологию очистки с использованием поглотителей — веществ, химически взаимодействующих с сероводородом и меркаптанами [7, 8]. Такой метод, в отличие от описанных выше, характеризуется низкими капитальными затратами при высоких расходах реагентов: в среднем 10 кг на 1 кг поглощаемых серосодержащих веществ.

Таким образом, актуальным является создание технологии жидкофазной каталитической окислительной демеркаптанации с использованием реагентов на основе металлокомплексных катализаторов (МКК), позволяющих осуществлять превращение тиолов без их дополнительного связывания.

Металлокомплексные катализаторы состоят из двух компонентов: активного металла, способного выступать донором или акцептором электронов для окислительно-восстановительных реакций, и лигандов для стабилизации металла в растворе [9]. Кроме того, встречается использование металлических солей без лигандов, но в присутствии апротонного растворителя с дополнительными количествами кислородсодержащего соединения, дополнительно окисляющего тиолы за счет молекулярного кислорода [10]. С химической точки зрения МКК как катализаторы облегчают химические превращения отдельных соединений, однако с технологической точки зрения их корректнее воспринимать как реагенты, поскольку после реакции они не выделяются из системы и удаляются из нефти при обезвоживании и обессоливании на установках ЭЛОУ.

Наиболее распространенным процессом гомофазного окисления меркаптанов является процесс Мерокс, применяемый для удаления серосодержащих компонентов из легких фракций нефтяного происхождения [11]. Для проведения каталитической реакции в жидкой фазе необходимо присутствие активного металла, который может многократно участвовать в цикле $Me^{n+} \leftrightarrow Me^{(n-1)+}$. Благодаря способности к обратимым окислительно-восстановительным превращениям и возможности активации моле-

кулярного кислорода широкое применение в процессах каталитической демеркаптанации находят переходные металлы. Наиболее изученными являются соединения железа, никеля, кобальта и меди; так, в частности, основными компонентами катализатора процесса демеркаптанации нефти «Мерокс» являются фталоцианиновые комплексы кобальта [15].

Двухвалентная медь, благодаря высокой стабильности координационных комплексов и хорошей растворимости в органической фазе, также проявляет высокую эффективность в реакциях селективного окисления серосодержащих соединений в жидкой фазе. Кроме того, катионы меди формируют стабильные промежуточные комплексы с тиолами, существенно ускоряя селективное окисление меркаптанов до дисульфидов [12, 13]. Одновременно медь в целом является менее токсичным соединением в сравнении с кобальтом, что может быть важно при дальнейшей очистке водных стоков [16].

В большинстве известных исследований и патентов в качестве источника меди используют хлорид меди(II). Однако применение хлоридных комплексов ограничено строгими требованиями ГОСТ 51858-2020, регламентирующими содержание органических хлоридов нефти до 6 ppm, а хлористых солей до 900 мг/кг. Таким образом, несмотря на высокую каталитическую активность хлорсодержащих соединений меди, использование хлоридов как противоионов в составе катализатора ограничено.

Ключевым фактором, определяющим стабильность, растворимость и каталитическую эффективность комплексов [17], является подбор подходящих лигандов. Существуют исследования активности катализаторов на основе кобальта с различными лигандами, в которых конверсия меркаптанов изменяется в широком диапазоне при прочих равных условиях [18]. Замена лигандов и изменение каталитической активности связывают с различной локализацией свободной электронной пары в лиганде, что отражается на прочности координационной связи и способности переходного металла принимать электроны. Кроме того, различные лиганды создают стерические затруднения для доступа тиолов к металлу.

В литературе ранее в качестве лигандов было описано большое количество аминов [19, 20],

в связи с чем для более глубокого изучения в данной работе были выбраны моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и аммиак. Эти соединения широко используются в нефтехимии и газоочистке, характеризуются хорошей растворимостью в водо-органических средах и способны эффективно стабилизировать металлические комплексы. В частности, ДЭА и МЭА формируют хелатные комплексы с ионом Cu^{2+} , повышая устойчивость каталитической системы в процессе демеркаптанизации [21].

Известен возможный механизм реакции металлокомплексов, включающий образование сложной структуры с тиолом, которая может взаимодействовать с кислородом с образованием нестабильного продукта, способного быстро разлагаться с образованием дисульфидов. При диссоциации тиолов образуется анион RS^- , восстанавливающий $\text{Me}^{(n-1)+}$, что позволяет молекулярному кислороду вновь окислить металл с образованием пероксид-иона $[\text{O}_2]^{2-}$. При связывании молекулярного кислорода с металлом ($\text{Me}^{n+}\text{L}_x(\text{O}_2)^-$) возможно также образование дианиона, способного к формированию двухядерного комплекса $\text{Me}^{n+}\text{L}_x(\text{O}_2)^{2-} \text{Me}^{n+}\text{L}_x$, что дополнительно изменяет стерические параметры [19].

Таким образом, кроме металла и лиганда для реакции демеркаптанизации важным является концентрация молекулярного кислорода. Как упоминалось ранее, известны катализаторы с включением полярных апротонных растворителей — диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА), которые зачастую не только выступают как растворители, но и ускоряют окисление тиолов [22–24]. Так, ДМСО способен участвовать в превращениях тиолов в роли окислителя, что позволяет поддерживать концентрацию кислорода на достаточно низком уровне [25–27].

В настоящей работе предложен метод демеркаптанизации, позволяющий в мягких условиях

удалять тиолы из нефти без необходимости фазового разделения, создания дополнительных реакционных блоков, увеличения количества сточных вод, а также при существенном снижении расхода реагента по сравнению с имеющимися аналогами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного нефтяного сырья в работе использовали арланскую нефть, для которой характерно высокое содержание меркаптанов и сероводорода (табл. 1).

В качестве образца сравнения в данной работе был использован катализатор, описанный в патенте [10], предназначенный для селективного удаления меркаптановой серы и сероводорода из углеводородного сырья. Для его получения в плоскодонную стеклянную колбу при комнатной температуре помещали 50 мл этанола, 20 мл воды, 20 мл диметилсульфоксида и 15 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержимое тщательно перемешивали до полного растворения соли меди (полученный раствор представлял собой прозрачную жидкость зеленого цвета).

В качестве исходных соединений металлов при получении гомогенных катализаторов использовали следующие нитраты: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для катализатора сравнения — хлористого поглотителя тиолов. Для получения МКК 15 г нитрата растворяли в воде, затем добавляли этанол и ДМСО. Последний добавляли в количестве, соответствующем четырехкратному мольному избытку к металлу; воду и этанол брали в пятнадцатикратном мольном избытке (для воды — с учетом растворения кристаллогидрата). Таким образом, итоговая концентрация металлов в катализаторном растворе во всех образцах была практически одинаковой. Смешение компонентов проводили в стеклянном стакане при комнатной температуре и атмосферном

Таблица 1. Некоторые свойства арланской нефти

№	Показатель	Метод испытаний	Результат
1	Массовая доля сероводорода, ppm	ГОСТ Р 50802-2021	140,3
2	Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, ppm		471
3	Массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204°C, ppm	ГОСТ Р 52247-2021	2,7
4	Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	ГОСТ 21534-2021	61,0

давлении в течение 15 мин. При использовании других компонентов для получения каталитических систем в работе приведены соответствующие уточнения.

Определение содержания сероводорода и легких меркаптанов в образцах нефти осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 50802-2021 методом хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием.

Определение органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204°C, осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 52247-2021, а содержание в нефти хлористых солей — в соответствии с ГОСТ 21534-2021.

Оценку эффективности демеркаптанзации нефти в присутствии синтезированных катализаторов осуществляли на автоклавной и проточной установках. Автоклавная установка представляет собой металлический сосуд емкостью 150 см³, защищенный металлическим кожухом, дающим возможность вести процесс при давлениях от 0,1 до 25,0 МПа при постоянном перемешивании. Проточный реактор представляет собой металлический цилиндрический сосуд протяженностью 50 см, защищенный металлическим кожухом с обогревом, дающим возможность вести процесс при давлениях от 0,1 до 2,0 МПа. Сырье предварительно помещали в металлический обогреваемый бак, после чего бак за-

крывали, и в системе нагнетали давление азотом из баллона. За счет этого же давления при открытии соответствующего клапана происходило движение реакционной массы по трубчатому реактору.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы металла в составе катализатора на эффективность демеркаптанзации нефти

Для сравнительного исследования активности металлов был получен ряд МКК на основе Cu, Fe, Ni, Co. Их каталитическая активность оценивалась по конверсии H_2S и $\text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ в нефти в опытах на автоклавной установке. Для этого образец нефти в количестве 200 г и каждый из образцов каталитических растворов помещали в автоклав и проводили реакцию при 80°C, избыточном давлении 2 бар в течение 1 ч. Данные условия были выбраны в качестве рабочих по результатам предварительных испытаний на этой установке. Концентрация растворов катализаторов была выбрана чуть меньше эквивалентной содержанию сероводорода и суммы метил- и этилмеркаптанов — 0,06 мас.%. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

При отсутствии катализатора содержание легких меркаптанов в нефти изменилось незначительно (конверсия менее 10%). Степень превра-

Таблица 2. Влияние природы металла в составе катализатора на эффективность демеркаптанзации нефти

Металл в составе катализатора	Растворитель	Содержание, ppm		Конверсия, %	
		H_2S	легкие меркаптаны	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	α_{RSH}
—	EtOH + H_2O	111	432	20,7	8,1
Cu (получен из $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	EtOH + H_2O + ДМСО	3	48	97,9	89,8
Fe		15	89	89,3	81,1
Co		8	72	94,3	84,7
Ni		9	53	93,6	88,7
Cu		2	46	98,6	90,2
Cu + Fe		3	70	97,9	85,1
Cu + Co		2	57	98,6	87,9
Cu + Ni		2	48	98,6	89,8
Cu + Co + Ni		3	62	97,9	86,8

щения H_2S составила 20%; таким образом, для полноценной глубокой демеркаптанализации простого нагрева нефти недостаточно.

Получить нефть вида 1 (содержание сероводорода не более 20 ppm, а метил- и этилмеркаптанов — не более 40 ppm) не позволил ни один из катализаторов, однако максимальное снижение концентрации меркаптанов достигнуто при использовании медных каталитических систем (конверсия более 90%). Образцы на основе кобальта и никеля показали умеренную активность, а наименьшую эффективность проявила система с железом. Эффективность меди можно связать с характерным координационным числом 4, тогда как прочие металлы образуют комплексы с 6 лигандами, что, в сравнении с медью, требует большего расхода лигандов/растворителя, которыми здесь выступает ДМСО. Недостаток ДМСО в случае Fe^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} предположительно компенсируется двумя молекулами воды, что может снижать растворимость МКК в нефти и, следовательно, эффективность очистки. Комбинации меди с кобальтом и никелем в растворе ожидаемо дали результат в области усредненных значений соответствующих металлов. Замена хлорида на нитрат фактически не изменила конверсию тиолов.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что системы с медью являются наиболее перспективными в рассматриваемом типе реакций.

*Влияние противоионов и лигандов
в составе медных катализаторов
на эффективность демеркаптанализации нефти*

Первичный анализ не показал различий между хлоридом и нитратом меди в качестве прекурсора МКК. Для оценки воздействия различных противоионов были синтезированы медные катализаторы из нитрата и ацетата меди с использованием трех лигандов: ДЭА, МЭА и водного раствора аммиака, а также в отсутствие аминов. Поскольку молекула при образовании хелатного комплекса занимает две связи с центральным атомом, а ДЭА, как правило, две или три, было решено обеспечить двукратный мольный избыток этих аминов по отношению к металлу, а в случае аммиака — четырехкратный. Для одновременного соблюдения той же концентрации металла в МКК пропорционально уменьшался избыток этанола. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Хлорид, нитрат и ацетат меди без аминных лигандов показывают близкую эффективность демеркаптанализации. При добавлении аммиака, МЭА или ДЭА эффективность катализатора увеличивается на 5–7%. Значения, полученные для нитрата при использовании каждого из аминов несколько лучше, чем при использовании ацетата. Разница в эффективностях может быть связана с гидролизом ацетата. Таким образом, в зависимости от прекурсора МКК создается различная среда, влияющая на эффективность катализатора.

Таблица 3. Влияние природы лигандов и противоионов на эффективность медного катализатора в процессе демеркаптанализации нефти

Форма меди	Растворитель	Лиганд	Содержание, ppm		Конверсия, %	
			H ₂ S	легкие меркаптаны	α _{H₂S}	α _{RSH}
CuCl ₂ ·2H ₂ O	EtOH +H ₂ O + ДМСО	—	3	48	97,9	89,8
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O		—	2	46	98,6	90,2
		NH ₃	2	21	98,6	95,5
		МЭА	< 2	18	> 98,6	96,2
		ДЭА	< 2	15	> 98,6	96,8
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O		—	3	53	97,9	88,7
		NH ₃	4	32	97,1	93,2
		МЭА	3	26	97,9	94,5
		ДЭА	2	24	98,6	94,9

Добавление аминов позволило получить нефть вида 1, однако наиболее эффективной системой оказался комплекс $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с ДЭА. Наблюдается также увеличение конверсии в ряду $\text{NH}_3 < \text{МЭА} < \text{ДЭА}$ как с нитратом, так и с ацетатом. Надо отметить, что эффективность аминов в составе МКК растет в том же ряду, в котором растет основность аминов и размер молекул, что позволяет предположить наличие корреляции между этими показателями. Таким образом, в качестве наиболее перспективной системы был выбран комплекс $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с ДЭА при мольном отношении металл/амин = 1/2.

*Исследование влияния
апротонного растворителя на эффективность
демеркаптанализации нефти
в присутствии медных катализаторов*

Для оценки воздействия основности среды и конкуренции за связь с медью возможных лигандов ДМСО и ДЭА была проведена серия экспериментов с различной концентрацией ДМСО и ДМФА в качестве апротонных растворителей. ДМСО и ДМФА исследовали в концентрациях до восьмикратного мольного избытка по отношению к металлу (нитрат меди); при этом концентрацию ДЭА всегда поддерживали на уровне двукратного избытка к меди. Компенсацию концентрации апротонных растворителей для поддержания единой концентрации меди осуществляли за счет этанола. Результаты исследования приведены в табл. 4.

В отсутствие апротонного растворителя демеркаптанализация происходит недостаточно полно — конверсия достигла лишь 88%, что не по-

зволило получить нефть вида 1. При добавлении ДМСО или ДМФА в присутствии ДЭА конверсия достигает уровня 96% и выше. Разницы в эффективности реагента при использовании ДМСО или ДМФА практически не наблюдается: растворители обеспечивают демеркаптанализацию на одном и том же уровне, с незначительно меньшей концентрацией тиолов в случае ДМСО.

Повышение эффективности очистки в присутствии апротонного растворителя можно объяснить лучшей растворимостью МКК в нефти в его присутствии, а также способностью ДМСО и ДМФА дополнительно катализировать превращение тиолов в дисульфиды [22, 27]. Эти процессы, по-видимому, обеспечиваются замещением аминного лиганда у меди, что дополнительно иллюстрируется закономерностями при различном содержании растворителя.

Таким образом, был оптимизирован состав комбинированного гомогенного катализатора жидкофазной окислительной демеркаптанализации. Наиболее эффективная композиция состоит из нитрата меди, ДЭА, ДМСО, этанола и воды, причем содержание ДМСО в МКК должно обеспечивать двукратный мольный избыток к металлу.

*Оценка эффективности
демеркаптанализации нефти в условиях потока*

Использование катализатора может быть реализовано уже на участке промышленного трубопровода после установки по стабилизации нефти и из технического обеспечения потребует лишь узел ввода катализатора, линию обогрева трубы

Таблица 4. Влияние апротонного растворителя на эффективность медного катализатора в процессе демеркаптанализации нефти

Апротонный растворитель	Мольный избыток к металлу	Содержание, ppm		Конверсия, %	
		H_2S	легкие меркаптаны	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	α_{RSH}
—	—	6	57	95,7	87,9
ДМСО	2	< 2	7	> 98,6	98,5
	4	< 2	15	> 98,6	96,8
	8	< 2	17	> 98,6	96,4
ДМФА	2	< 2	9	> 98,6	98,1
	4	< 2	17	> 98,6	96,4
	8	< 2	18	> 98,6	96,2

до необходимой температуры (или нагрев с последующей теплоизоляцией трубы) и организацию рекуперативного теплообмена. Добавленная в нефть соль металла на этапе электрообезвоживания и обессоливания уйдет с промывной водой, прочие компоненты не будут оказывать влияния на дальнейшую переработку нефти.

Для подтверждения эффективности выбранной катализаторной системы был осуществлен процесс демеркаптанизации на лабораторной проточной установке. Процесс проводили при условиях, аналогичных автоклавным: температура 80°C, избыточное давление азота 2 бар.

Согласно нормам технологического проектирования магистральных нефтепроводов РД 153-39.4-113-01 скорость движения нефти в магистральном трубопроводе не должна быть менее 0,5 м/с, однако для лабораторного моделирования был реализован расход смеси нефти с катализатором около 1 ч⁻¹, что значительно меньше стандартной скорости. Стоит отметить, что снижение скорости не оказывает существенного влияния на протекающие процессы, но позволяет выдержать время реакции в районе 1 ч при сравнительно небольшой длине реактора.

На проточной установке исследовали подобранный оптимальный состав медного МКК, хлористый катализатор сравнения, а также проводили холостой опыт без добавления каких-либо катализаторов. Результаты исследования представлены в табл. 5. Дополнительно для всех образцов был проведен анализ на содержание органических хлоридов и хлористых солей.

Без использования катализаторов эффективность демеркаптанизации нефти составила 15–18%, что можно связать с улетучиванием легких соединений: реализованная схема предусматривала лишь воздушное охлаждение потока, в отличие от более ранних испытаний в автокла-

ве с ледяным охлаждением. Тем не менее такая нефть все еще не удовлетворяла требованиям по содержанию сернистых соединений.

Реагент на основе хлорида меди показал достаточно глубокую демеркаптанизацию, обеспечив почти полное удаление сероводорода и снижение концентрации метил- и этилмеркаптанов до уровня, соответствующего нефти вида 2. При этом в нефти возросло содержание хлористых солей в 1,5 раза, что почти спровоцировало переход нефти из группы 1 в группу 2.

Наиболее эффективным в поточном режиме оказался катализатор, полученный из нитрата меди при двукратном мольном избытке ДЭА и ДМСО, а также в присутствии этанола и воды. Такой МКК снизил содержание сероводорода до значений ниже предела обнаружения (2,0 ppm), а содержание легких меркаптанов — до уровня, значительно меньшего 40 ppm, что позволило получить нефть вида 1 при молярном отношении реагента 1 : 1 к удаляемым тиолам. Кроме того, анализ органического и неорганического хлора показал, что для такого образца, как и для исходной нефти, содержание хлора не превышает точности методов определения, и фактически использование катализатора не привело к существенному изменению концентрации хлора в нефти.

Таким образом, в рамках работы был получен металлокомплексный реагент для жидкофазной гомогенной окислительной демеркаптанизации нефти и оптимизирован его состав. Композиция, полученная растворением нитрата меди в этаноле, воде, в присутствии двукратного мольного избытка к металлу ДМСО и ДЭА позволила эффективно уменьшить концентрацию сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в реальной нефти. В автоклавной установке достигнутая конверсия по легким тиолам составила 98,5% при снижении концентрации сероводорода ниже предела обна-

Таблица 5. Эффективность гомогенных катализаторов демеркаптанизации нефти в поточном режиме

МКК	Содержание, ppm				Конверсия, %	
	органические хлориды	хлористые соли	H ₂ S	легкие меркаптаны	α _{H₂S}	α _{RSH}
—	2,8	58,2	119	387	15,0	17,7
CuCl ₂ + EtOH + H ₂ O + ДМСО	2,9	92,3	6	63	95,7	86,6
Cu(NO ₃) ₂ + EtOH + H ₂ O + ДМСО + ДЭА	2,7	62,8	< 2	21	> 98,6	95,5

ружения, тогда как хлорсодержащий катализатор сравнения позволил избавиться только от 89,8% тиолов, не обеспечив соответствия нефти виду 1. При апробации разработанной каталитической системы в концентрации около 1 к 1 по отношению к удаляемым сероводороду и легким тиолам нефти в проточной установке, симулирующей реальные условия потенциального применения композиции на промысле, было достигнуто снижение концентрации меркаптанов на 95,5% с конечным содержанием метил- и этилмеркаптанов 21 ppm и отсутствием зафиксированного сероводорода, что также соответствует нефти вида 1. Использование в проточном режиме катализатора сравнения снизило содержание тиолов до суммарно 69 ppm, что подтверждает улучшенные свойства полученной композиции относительно известных вариантов не только с точки зрения отсутствия в составе хлора, склонного к увеличению коррозии оборудования, но и в части глубины демеркаптаннизации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов является членом редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», другие авторы не имеют сведений, требующих раскрытия.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильин Андрей Всеволодович, ORCID:
<https://orcid.org/0009-0007-8860-7737>

Манекина Алина Владимировна, ORCID:
<https://orcid.org/0009-0005-7679-6871>

Савеленко Всеволод Дмитриевич, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-4889-2592>

Махова Ульяна Александровна, ORCID:
<https://orcid.org/0009-0006-3795-3683>

Шевцов Артемий Андреевич, ORCID:
<https://orcid.org/0009-0006-6570-4748>

Буров Никита Олегович, м.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0009-0000-1326-920X>

Климов Никита Александрович, к.т.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8245-1387>

Мухина Дарья Юрьевна, ORCID:
<https://orcid.org/0009-0007-5513-921X>

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., в.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Ершов Михаил Александрович, д.т.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-7772-0565>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чукин Г.Д., Мацукатов О.В. Серосодержащие соединения. Металлы в нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 8. С. 3–8.
2. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Коробков Ф.А., Комлева Т.И., Хрущева И.К., Набиев А.И. Промысловая очистка нефтей от сероводорода и меркаптанов // Экспозиция Нефть Газ. 2015. № 5. С. 71–74.
3. Камешков А.В., Гайле А.А., Петрова А.Э., Акамов Д.С., Алёхина А.К. Экстракционная очистка бензиновой фракции каталитического крекинга от сернистых соединений сульфоланом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2023. № 10. С. 13–17.
4. Сахобутдинов Р.З., Ануфриев А.А., Шаталов А.Н., Шипилов Д.Д. Совершенствование физических методов удаления сероводорода из нефти // Экспозиция Нефть Газ. 2017. № 3. С. 39–41.
5. Исмаилов Ф.Р., Джексенов М.К. Очистка нефти от сероводорода методом отдувки на горячей ступени сепарации окисленного возвратным газом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 5. С. 10–14.
6. Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Агаджаниян С.И., Зарипова А.Р. Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном катализаторе КСМ // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 10–16.
7. Ситдикова А.В., Садретдинов И.Ф., Алябьев А.С., Ковин А.С., Кладов В.С. Поглотители сероводорода серии АддиТОП — эффективное решение снижения содержания сероводорода в топливах // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 479–489.
8. Танаянц О.В., Шардыко В.В., Каратун О.Н., Морозов А.Ю., Федулаева Т.Н., Якушева Е.О. Опыт получения мазута на Астраханском ГПЗ с использованием различных нейтрализаторов сероводорода // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 9. С. 14–19.
9. Исиченко И.В., Плетнева И.В. Катализатор окислительной демеркаптаннизации нефти и нефтяных дистиллятов и способ его получения // Патент № WO2010/136842A. Заявл. 25.05.2009. Дата публикации 02.12.2010.

10. Тараханова И.Г., Смирнов В.В., Гантман М.Г. Способ очистки нефти, газоконденсата и нефтяных фракций от меркаптанов // Патент РФ № 2358004 С1. Заявка № 2007144663/04 от 02.12.2007. Оpubл. 10.06.2009.
11. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. М.: Химия. 2015. 400 с.
12. Turbeville W., Yap N. The chemistry of copper-containing sulfur adsorbents in the presence of mercaptans // Catal. Today. 2006. V. 116. № 4. P. 519–525. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.038>
13. Rezvani M.A., Zonoz F.M. An organic–inorganic hybrid compound constructed by polytungsto-vanadosilicate and hexadecyltrimethyl ammonium as an efficient catalyst for demercaptanization of crude oil // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 22. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.028>
14. Smith R.C., Reed V.D., Hill W.E. Oxidation of thiols by copper(II) // Phosphorus Sulfur. 1994. V. 90. № 1–4. P. 147–154. <https://doi.org/10.1080/10426509408016396>
15. Вержичинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В. Процесс каталитического окисления меркаптанов // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 5 (134). С. 53–57.
16. Gupta V. Heavy Metals. Definition and Properties. In: Heavy metal and metalloid contamination of surface and underground water, 1st ed. CRC Press, 2020. <https://doi.org/10.1201/9780429198373>
17. Mayo F.R. Oxidation of organic compounds: Vol. II. Gas-phase oxidations, homogeneous and heterogeneous catalysis, applied oxidations and synthetic processes [electronic resource]. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 1968.
18. Angelescu E., Zavoianu R., Pavel O.D., Birjega R., Angelescu A. Catalytic oxidative demercaptanization on Mg-Al hydrotalcites containing cobalt complex anions // Revista de Chimie. 2007. V. 58. № 11. P. 1104–1111.
19. Исиченко И.В., Плетнева И.В. Способ окислительной демеркаптанизации нефти и нефтяных дис-тиллятов // Патент РФ № WO2010/136843A2. Заявл. 02.08.2009. Оpubл. 02.12.2010.
20. Gavrilov Yu.A., Pletneva I.V., Silkina E.N. Metal complex catalysts for oxidative demercaptanization of sulfur compounds in crude oil // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 7. P. 1590–1594. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0229-4>
21. Nesterova O.V., Kirillova M.V., da Silva M.F.C.G., Boča R., Pombeiro A.J.L. How to force a classical chelating ligand to a metal non-chelating bridge: the observation of a rare coordination mode of diethanolamine in the 1D complex $\{[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{H}_3\text{tBuDea})](\text{Piv})\}_n$ // CrystEngComm. 2014. № 16. P. 775–783. <https://doi.org/10.1039/C3CE41657G>
22. Yiannios C.N., Karabinos J.V. Oxidation of thiols by dimethyl sulfoxide // J. Org. Chem. 1963. V. 28. № 11. P. 3246–3248. <https://doi.org/10.1021/jo01046a528>
23. Wallace T.J., Schriesheim A. Solvent effects in the base-catalyzed oxidation of mercaptans with molecular oxygen // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 5. P. 1514–1516. <https://doi.org/10.1021/JO01052A005>
24. García Ruano J.L., Parra A., Alemán J. Efficient synthesis of disulfides by air oxidation of thiols under sonication // Green Chem. 2008. V. 10. № 6. P. 706–711. <https://doi.org/10.1039/B800705E>
25. Abu-Omar M.M., Khan S.I. Molecular rhenium(V) oxotransferases: oxidation of thiols to disulfides with sulfoxides. The case of substrate-inhibited catalysis // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 19. P. 4979–4985. <https://doi.org/10.1021/ic980348j>
26. Sanz R., Aguado R., Pedrosa M.R., Arnáiz F.J. Simple and selective oxidation of thiols to disulfides with dimethylsulfoxide catalyzed by dichlorodioxomolybdenum(VI) // Synthesis. 2002. V. 2002. № 7. P. 856–858. <https://doi.org/10.1055/s-2002-28520>
27. Bettanin L., Saba S., Galetto F.Z., Mike G.A., Rafique J., Braga A.L. Solvent- and metal-free selective oxidation of thiols to disulfides using I2/DMSO catalytic system // Tetrahedron Lett. 2017. V. 58. № 50. P. 4713–4716. <https://doi.org/10.1016/J.TETLET.2017.11.009>