

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035710**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.29

(51) Int. Cl. **C10G 29/24** (2006.01)
C10G 21/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890938

(22) Дата подачи заявки
2016.10.14

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ**

(31) **РА 2015 00633**

(56) **US-A-5223175**

(32) **2015.10.14**

US-A1-2004022912

(33) **DK**

WO-A1-2014131743

(43) **2018.11.30**

US-A1-2002157989

(86) **PCT/EP2016/074745**

US-A-2426318

(87) **WO 2017/064267 2017.04.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Таарнинг Эсбен, Осмундсен Кристиан
Маруп (DK)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) В изобретении представлен способ удаления соединений серы из технологического потока путем контактирования технологического потока с водным раствором, содержащим гликолевый альдегид в качестве основного соединения.

035710

B1

035710

B1

Настоящее изобретение относится к способу удаления соединений серы, в частности сульфида водорода (H_2S), из технологических потоков путем контактирования технологического потока с поглотителем (H_2S), содержащим в основном гликолевый альдегид, в частности с водным раствором, в котором 10-90 мас.% сухих веществ являются гликолевым альдегидом. Более конкретно, указанный водный раствор представляет собой оксигенатную смесь, содержащую гликолевый альдегид, глиоксаль, ацетол, при необходимости, формальдегид и, при необходимости, метилглиоксал (пирувальдегид), в которой гликолевый альдегид содержится в массовом количестве в 3-20 раз больше, чем количество глиоксаля. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения водного раствора и к его применению.

Сульфид водорода (H_2S) - это высокотоксичное химическое соединение, которое, в дополнение, обладает высокой коррозионной активностью и является катализаторным ядом. Таким образом, в таких отраслях промышленности, как нефтегазовая промышленность или бумажная промышленность, необходимо осуществлять удаление сульфида водорода из технологических потоков как по соображениям безопасности, так и для предотвращения повреждения оборудования. Для удаления сульфида водорода при крупномасштабном производстве могут использоваться абсорбционные колонны с регенеративными поглотителями сульфида водорода, тем не менее их использование нецелесообразно в производстве меньшего масштаба. Вместо этого могут использоваться нерегенеративные поглотители, как правило, в виде водных растворов, которые вводятся в технологическую линию в необходимой точке. Наиболее часто используемыми в нефтегазовой промышленности поглотителями являются соединения триазина. Однако эти соединения являются дорогостоящими, высокотоксичными и нестабильными при низких значениях pH.

В качестве альтернативы соединениям типа триазинов могут быть использованы альдегиды, такие как формальдегид, глутаральдегид, акролеин и глиоксаль.

В патенте US 4680127 описано применение смеси глиоксаля с формальдегидом или глутаральдегидом для уменьшения количества сульфида водорода из водных растворов. Использование гликолевого альдегида в качестве основного соединения в оксигенатной смеси для удаления H_2S не описывается.

В патенте США US 5284635 описан способ удаления сульфида водорода, содержащегося в композиции неочищенной нефти, путем обработки композиции эмульсией типа "вода-в-масле", содержащей 20-80% диспергированной водной фазы и 80-20% непрерывной масляной фазы. Диспергированная водная фаза содержит альдегиды, выбранные из группы, состоящей из формальдегида, глиоксаля, глутаральдегида, гликолевого альдегида или глиоксильной кислоты. Таким образом, требуется эмульсия, а использование гликолевого альдегида в качестве основного соединения в оксигенатной смеси для удаления H_2S не описывается.

В документе GB 2495399 описывается применение альдегидов: глиоксаля, акролеина, глутаральдегида, формальдегида и их комбинаций для удаления H_2S , т.е. в качестве поглотителей H_2S . Указанные альдегиды обладают высокой коррозионной активностью в отношении металлов, таких как сталь, железо, алюминий; таким образом, при этом также требуется применение антикоррозионных добавок. Использование гликолевого альдегида для удаления H_2S не описывается.

Кроме того, известно, что гликолевый альдегид является гораздо более дорогостоящим химическим реагентом, чем глиоксаль.

Таким образом, целью настоящего изобретения является предоставление нерегенеративного способа удаления соединений серы из технологических потоков.

Еще одной целью настоящего изобретения является предоставление более простого и менее затратного способа удаления соединений серы из технологических потоков по сравнению со способами в соответствии с известным уровнем техники.

Эти, а также другие цели достигаются настоящим изобретением.

Авторами изобретения было обнаружено, что гликолевый альдегид, полностью безопасное вещество, обладает, по меньшей мере, такой же как глиоксаль способностью удалять сульфид водорода. Можно было бы предположить, что способность удалять H_2S связана с токсичностью альдегида, так как, например, известно, что H_2S можно удалять с использованием глиоксаля и формальдегида, при этом эти соединения являются токсичными. Неожиданно было обнаружено, что H_2S можно удалять с использованием нетоксичного гликолевого альдегида.

Соответственно в соответствии с первым аспектом предоставляется способ удаления соединений серы из технологического потока путем контактирования технологического потока с водным раствором, в котором 10-100 мас.% содержания органических сухих веществ, например 30-100, 30-99 или 30-95 мас.% содержания органических сухих веществ, являются гликолевым альдегидом. В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения 50-99 или 50-95 мас.% содержания органических сухих веществ являются гликолевым альдегидом. Предпочтительно 60-90 или 60-80 мас.% содержания органических сухих веществ являются гликолевым альдегидом.

Настоящим изобретением предоставляется не только более простая альтернатива глиоксалу в качестве поглотителя серы, но также предоставляется поглотитель, который не является токсичным. Известно, что глиоксаль обладает высокой токсичностью при вдыхании, кроме того, существуют предположения, что он способен вызывать генетические нарушения. Кроме того, настоящим изобретением может

предоставляться нерегенеративный раствор для удаления серы, в частности для удаления H_2S , так как оказывается, что после обработки технологического потока водным раствором по изобретению не образуются твердофазных продуктов и происходит быстрое необратимое связывание с H_2S .

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения водный раствор по изобретению не содержит замасливатели или эмульгирующие вещества, как описано, например, в документе US 5284635, и не содержит антикоррозионные вещества, как описано, например, в документе GB 2495399. Гликолевый альдегид растворим в воде. Использование воды в качестве растворителя или основного растворителя для поглотителя серы составляет еще один аспект, согласно которому поглотитель серы по настоящему изобретению является более экологически безопасным по сравнению с поглотителями в соответствии с известным уровнем техники. Может использоваться обыкновенная вода, морская вода или очищенная вода. При использовании по тексту настоящего документа термин "водный раствор" означает раствор, который содержит гликолевый альдегид в смеси с водой, а также может содержать другие компоненты, в основном, компоненты, смешиваемые с водой, такие как метанол, этанол, пирувальдегид, ацетол, глиоксаль и/или формальдегид.

Оставшаяся часть содержащихся органических сухих веществ (помимо гликолевого альдегида) может включать такие соединения, как глиоксаль, пирувальдегид, формальдегид, уксусная кислота и ацетол, в частности глиоксаль. Соответственно согласно частному варианту осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, указанный водный раствор представляет собой оксигенатную смесь, также содержащую глиоксаль и ацетол, в которой гликолевый альдегид содержится в массовом количестве в 2-40 раз больше, чем количество глиоксаля, например в 3-20 раз больше, чем количество глиоксаля. Таким образом, основным неводным компонентом оксигенатной смеси является гликолевый альдегид. Например, гликолевый альдегид содержится в массовом количестве в 10-15 раз больше, чем количество глиоксаля. В этом случае глиоксаль будет присутствовать лишь в качестве незначительной примеси, из-за этого водный раствор (оксигенатная смесь) становится гораздо более безопасным, т.е. перестает быть токсичным, следовательно, его становится проще использовать. Это позволяет также использовать водный раствор по настоящему изобретению в качестве поглотителя серы для предотвращения утечек, при которых подвергается опасности здоровье людей и наносится вред морской флоре и фауне.

Предпочтительно количество гликолевого альдегида составляет 10-95 мас.% от общего количества альдегидов в водном растворе, например 30-95 или 50-90 мас.%.

По тексту настоящего документа значения массовых количеств приведены из расчета на количество органических сухих веществ, т.е. без учета воды.

Водный раствор может также содержать незначительные количества формальдегида, который может удаляться известными способами, например, в соответствии с описанием в документе WO2014/131743. В некоторых случаях желательно удалять формальдегид, так как из формальдегида могут образовываться твердые продукты, которые необходимо удалять при реакции с сульфидом водорода. В частности, из формальдегида могут образовываться твердые продукты, которые вызывают засорение оборудования, при этом может происходить повторное высвобождение H_2S при изменении значения pH (таким образом, это составляет серьезную опасность для здоровья людей), если он не используется вместе с SO_3^{2-} . Таким образом, в соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с любыми вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, водный раствор не содержит формальдегид.

Тем не менее, допускается присутствие незначительных количеств формальдегида в водном растворе. Соответственно согласно еще одному варианту осуществления изобретения, который связан с любыми вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, количество формальдегида составляет 0-25 мас.%, например 0-10 мас.% или 0,5-5 мас.% от содержания органических сухих веществ в водном растворе. В соответствии с такими вариантами осуществления изобретения гликолевый альдегид содержится в массовом количестве может быть в 1,5-15 раз больше, чем количество формальдегида. В частности, гликолевый альдегид содержится в массовом количестве может быть в 5-12 раз, предпочтительно в 8-12 раз, например по меньшей мере в 10 раз больше, чем количество формальдегида.

Водный раствор может также содержать пирувальдегид (метилглиоксал), который может выступать в качестве поглотителя серы. Соответственно согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, который связан с любыми вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, количество пирувальдегида составляет 0-40 мас.%, например 1-30, 2-25 или 5-25 мас.% от содержания органических сухих веществ в водном растворе. Например, гликолевый альдегид содержится в массовом количестве в 1-40, 4-15 или 10-15 раз больше, чем количество пирувальдегида, например по меньшей мере в 5 раз больше, чем количество пирувальдегида.

Водный раствор может также содержать ацетол, который может выступать в качестве поглотителя серы. Соответственно согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, который связан с любыми вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, количество ацетола составляет 0-10 мас.%, например 0,5-8, 0,5-5 или 1-7 мас.% от содержания

органических сухих веществ в водном растворе. Например, гликолевый альдегид содержится в массовом количестве в 10-150, 20-100 раз больше, чем количество ацетона, например по меньшей мере в 50 раз больше, чем количество ацетона.

Водный раствор может также содержать глиоксаль, который может выступать в качестве поглотителя серы. Соответственно согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, который связан с любыми вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, количество глиоксаля составляет 0-10 мас.%, например 0-5, 0,5-8, 0,5-5 или 1-7 мас.% от содержания органических сухих веществ в водном растворе. Например, гликолевый альдегид содержится в массовом количестве в 10-150, 20-100, 2-40, 20-40 раз больше, чем количество глиоксаля, например по меньшей мере в 20, 25 или 30 раз больше, чем количество глиоксаля.

Соединением серы, присутствующим в технологическом потоке, может быть меркаптан, COS или предпочтительно сульфид водорода (H_2S), так как он присутствует в технологических потоках в различных промышленных применениях. Например, H_2S , присутствующий в запасах нефти и газа, имеет различное происхождение, включая разложение органического материала, термическое или бактериальное, или он может содержаться в морской воде, которая закачивается в ходе процесса добычи для поддержания давления в пластовом резервуаре. H_2S является высокотоксичным соединением, обладающим большой коррозионной активностью, в результате чего может повреждаться оборудование для бурения, добычи и транспортировки газа, кроме того, он является катализаторным ядом, поэтому необходимо удалять его из природного газа.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с любыми вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, молярное отношение H_2S в технологическом потоке к гликолевому альдегиду в водном растворе находится в диапазоне 1:1-1:5, например в диапазоне 1:1,5-1:2,0. При таком отношении удаление H_2S из технологического потока осуществляется наиболее эффективно.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с любыми вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, технологический поток представляет собой текучую среду, выбранную из группы, состоящей из природного газа, синтез-газа, СНГ (сжиженный нефтяной газ), неочищенной нефти, дизельного топлива, бензина, авиатоплива, керосина и воды. В частности, водой может являться отработанная вода, которая используется для повышения давления в скважине для повышения эффективности добычи.

Известны способы удаления больших концентраций H_2S с использованием абсорбционных колонн с регенеративными поглотителями серы. В соответствии с настоящим изобретением из-за того, что предоставляемый водный раствор представляет собой нерегенеративный жидкий поглотитель серы, водный раствор может подаваться в любую точку технологической линии, по которой проходит технологический поток, где необходимо удалить чрезвычайно малые количества H_2S , например, при содержании менее 1-300 ч./млн. Таким образом, в соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с любыми вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, контактирование технологического потока с водным раствором включает закачивание водного раствора в устье скважин, в нисходящие скважины и/или нефтеплатформы, например, через верхнюю часть платформы. Водный раствор может разбавляться водой перед использованием для повышения эффективности операций. Содержание гликолевого альдегида как содержание органических сухих веществ может оставаться неизменным.

Кроме того, так как получение гликолевого альдегида осуществляют путем фрагментации углеводов, например, путем термолитической фрагментации (т.е. путем термолиза) сахаров, например, в соответствии с описанием в документе WO2014/131743, при этом такая фрагментация представляет собой простой процесс, полученный водный раствор (оксигенатная смесь) может применяться в качестве поглотителя серы без дальнейшей обработки или подготовки. Такой способ получения водного раствора для применения в качестве поглотителя серы не только позволяет использовать экологически чистое сырье (сахар), но также обеспечивает более высокий выход гликолевого альдегида по сравнению с другими известными способами на основании пиролиза неочищенной биомассы.

Более того, таким образом можно получить менее дорогостоящий раствор для удаления соединений серы из технологических потоков. Так как рыночная цена на гликолевый альдегид значительно выше цены на глиоксаль, в соответствии с настоящим изобретением обеспечивается способ получения водного раствора (оксигенатной смеси), содержащего гликолевый альдегид в качестве основного компонента, который был бы менее дорогостоящим по сравнению с гликолевым альдегидом, который доступен на рынке. В частности, обычно производство гликолевого альдегида осуществляется с использованием процесса, включающего по меньшей мере четыре основных этапа конверсии, где вначале осуществляется конверсия этана или нефти в этилен, затем - конверсия этилена в этиленоксид, который затем конвертируется в этиленгликоль, и, наконец, осуществляется конверсия в гликолевый альдегид. Напротив, получение оксигенатной смеси по настоящему изобретению - это одноэтапный процесс конверсии, в котором сахар, такой как глюкоза, преобразуется в указанную оксигенатную смесь.

Следовательно, в соответствии с еще одним аспектом настоящего изобретения предоставляется

способ получения водного раствора по любому из вариантов осуществления изобретения, описанных выше, включающий фрагментацию углеводов (таких как сахар) для получения продукта фрагментации, предпочтительно путем термолитической фрагментации (термолиза или пиролиза) сахара, после чего следует этап выделения продукта фрагментации. Например, это осуществляется путем термолитической фрагментации сахаров при температуре в диапазоне 400-600°C, например при 500-600°C. Соответственно сахар может быть выбран из одной или нескольких групп, состоящих из глюкозы, сахарозы, фруктозы, ксилозы, маннозы, арабинозы, рибозы, галактозы, лактозы и их комбинаций.

В одном из вариантов осуществления изобретения по настоящему изобретению углеводов, такой как сахар, подают на этап термолитической фрагментации в виде водного раствора. Растворитель может представлять собой воду или смеси воды с другими растворителями, смешиваемыми с водой, такими как метанол и/или этанол. Другие растворители также могут применяться в процессе фрагментации или в последующем процессе дистилляции. При необходимости такие другие растворители могут удаляться перед использованием водного раствора в качестве поглотителя серы.

Продукт фрагментации может подвергаться этапу очистки, например, дистилляции, экстракции, фильтрации, другим подобным процессам.

Как было указано выше, оксигенатная смесь содержит незначительные количества глиоксаля, который является второстепенным компонентом (т.е. примесью). Оксигенатная смесь также может содержать небольшие количества формальдегида. При необходимости, второстепенные компоненты могут удаляться или их содержание может снижаться с использованием известных способов как часть процесса очистки. Несмотря на то что очистка возможна, неочищенный продукт фрагментации сам по себе может применяться в качестве поглотителя серы (например, H₂S).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения поглотитель серы получают способом, описанным в настоящем документе. Такой поглотитель серы будет содержать

10-99 мас.% гликолевого альдегида,

1-30 мас.% пирувальдегида,

0-10 мас.% ацетола,

0-5 мас.% глиоксаля и

0-25 мас.% формальдегида,

из расчета на содержание органических сухих веществ в водном растворе.

В случае если содержание ацетола, глиоксаля и/или формальдегида было снижено на этапе очистки, количество этих компонентов может быть близким нулю.

Такой поглотитель серы преимущественно является экологически безопасным, как при его получении, так и при его использовании. В частности, в соответствии с этим способом используется экологически безопасное сырье и экологически безопасное оборудование, кроме того, экологически безопасно применение продукта фрагментации в качестве поглотителя серы для его закачивания в устье скважин, в нисходящие скважины и/или нефтеплатформы или в верхнюю часть платформы, когда используют неочищенный продукт фрагментации, в частности, если перед его использованием снизить содержание глиоксаля и/или формальдегида.

В соответствии с настоящим изобретением поглотитель серы может быть использован для поглощения серы в текучей среде, выбранной из группы, состоящей из природного газа, синтез-газа, СНГ, неочищенной нефти, дизельного топлива, бензина, авиатоплива, керосина и воды.

Пример.

Сульфид натрия наонагидрат растворили в воде с концентрацией сульфида водорода 1500 ч./млн. Значение pH довели приблизительно до 7 посредством добавления соляной кислоты. Количество оксигенатной смеси, полученной в соответствии с описанием в документе US 7094932, с содержанием органических сухих веществ: глиоксаль - 5,5 мас.%, пирувальдегид - 6,5 мас.%, гликолевый альдегид - 72,3 мас.%, формальдегид - 11,0 мас.%, уксусная кислота - 1,45 мас.%, ацетол - 3,5 мас.%, добавили к раствору сульфид водорода, при этом молярное отношение сульфида водорода к оксигенатам составило 1:1,8. Смесь оставляют на 19 ч при комнатной температуре, при этом концентрация сульфида водорода в растворе снижается до 700 ч./млн. В контрольном опыте, который проводили аналогично опыту, описанному выше, за исключением того, что не добавляли оксигенатную смесь, определенная через 19 ч концентрация сульфида водорода составляла 1400 ч./млн.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления соединений серы из технологического потока, включающий этап контактирования технологического потока с водным раствором, в котором 10-99 мас.% содержания органических сухих веществ водного раствора являются гликолевым альдегидом и 1-30 мас.% содержания органических сухих веществ являются пирувальдегидом.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что 50-95 мас.% содержания органических сухих веществ водного раствора являются гликолевым альдегидом.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что гликолевый альдегид содержится в массовом коли-

честве в 1-40 раз больше, чем пирувальдегид.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что 0,5-10 мас.% содержания органических сухих веществ водного раствора являются ацетолом.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что 0,5-5 мас.% содержания органических сухих веществ водного раствора являются глиоксалем.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что гликолевый альдегид содержится в массовом количестве в 2-40 раз больше, чем количество глиоксаля.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что до 25 мас.% содержания органических сухих веществ являются формальдегидом.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что соединение серы является сульфидом водорода (H_2S).

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что молярное соотношение серы в технологическом потоке к гликолевому альдегиду в водном растворе находится в диапазоне 1:1-1:5.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что технологический поток представляет собой текучую среду, выбранную из группы, состоящей из природного газа, синтез-газа, СНГ (сжиженный нефтяной газ), неочищенной нефти, дизельного топлива, бензина, авиатоплива, керосина и воды.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что контактирование технологического потока с водным раствором включает закачивание водного раствора в устья скважин, в нисходящие скважины и/или нефтеплатформы.

12. Применение водного раствора, имеющего содержание органических сухих веществ:

10-99 мас.% гликолевого альдегида и

1-30 мас.% пирувальдегида,

для поглощения серы в текучей среде, выбранной из группы, состоящей из природного газа, синтез-газа, СНГ, неочищенной нефти, дизельного топлива, бензина, авиатоплива, керосина и воды.

13. Применение по п.12, причем водный раствор дополнительно имеет содержание органических сухих веществ:

до 10 мас.% ацетона,

до 5 мас.% глиоксаля и

до 25 мас.% формальдегида.

14. Применение по п.13, причем 0,5-5 мас.% содержания органических сухих веществ водного раствора являются формальдегидом.

