

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202090136 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.06.02

(51) Int. Cl. *B01D 53/00* (2006.01)
C10G 21/00 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.06.26

(54) КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ

(31) 2017122342

(72) Изобретатель:

(32) 2017.06.26

Пукалов Константин (US), Семенов
Александр (RU), Лиу Кевин Джи. (US)

(33) RU

(86) PCT/IB2018/000801

(74) Представитель:

(87) WO 2019/002938 2019.01.03

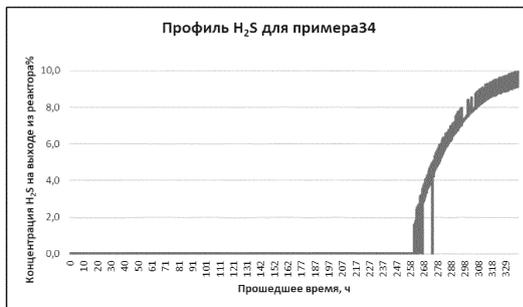
Вашина Г.М. (RU)

(88) 2019.02.14

(71) Заявитель:

ЛИРА ЭНЕРДЖИ СРЛ (BB)

(57) Композиция поглотителя и способ для удаления сероводорода и/или меркаптанов из жидкостей. Композиция поглотителя содержит нитрит щелочного металла, азотсодержащий поглотитель и, необязательно, неорганическое основание в качестве поглотителя сероводорода и/или меркаптана для углеводородных жидкостей, в частности для сырой нефти, промышленной нефти, мазута, прямогонных дистиллятов, крекинговых дистиллятов, остаточных топлив, природного газа, попутного нефтяного газа и тому подобное.



A1

202090136

202090136

A1

КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[001] Настоящее изобретение в целом относится к композициям и способам удаления сероводорода и/или меркаптанов из жидкостей. Более конкретно, изобретение относится к применению композиций, содержащих нитрит щелочного металла и азотсодержащий поглотитель и, необязательно, неорганическое основание, в качестве поглотителя сероводорода и/или меркаптана для углеводородных жидкостей, в частности, для сырой нефти, промысловой нефти, мазута, прямогонных дистиллятов, крекинговых дистиллятов, остаточных топлив, природного газа, попутного нефтяного газа и тому подобное.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[002] Сероводород и/или летучие меркаптаны (также известные как тиолы) часто встречаются при бурении, закачивании скважин, добыче, транспортировке, хранении и переработке сырой нефти и природного газа, включая сточные воды, связанные с добычей сырой нефти и газа, и при хранении масла и мазута. Присутствие сероводорода и/или меркаптанов в сырой нефти, природном газе, неочищенном нефтяном газе или синтез-газе нежелательно по различным причинам. Сероводород и меркаптаны являются высокотоксичными и едкими. Они также имеют очень вредный запах и очень опасны для здоровья человека и окружающей среды. При сгорании нефть или природные газы, богатые сероводородом и/или меркаптанами, вызывают сильное загрязнение окружающей среды из-за образующегося диоксида серы. В крекинг-установках сероводород действует как контактный яд для катализаторов. Кроме того, это приводит к хрупкости, вызванной водородом, в углеродистых сталях и к коррозионному растрескиванию в более высоколегированных материалах. По указанным причинам была предпринята попытка, насколько это возможно, вымыть или химически преобразовать

сероводород и летучие меркаптаны из ископаемой нефти и природного или нефтяного газа.

[003] Таким образом, существуют различные физико-химические способы очистки сырой нефти и газов. В зависимости от содержания сероводорода и примесей в сырой нефти и газе и требований к чистоте конечного продукта, эти способы в различной степени экономичны. Содержание сероводорода и меркаптанов в нефти находится в диапазоне ч/млн, в то время как сероводород и меркаптаны (преимущественно сероводород) могут присутствовать в природном газе на уровне 20% и более.

[004] На крупных производственных объектах экономичным решением для удаления сероводорода в газовом технологическом потоке является установка регенеративной системы на основе раствора амина в качестве абсорбента. После поглощения сероводорода растворы амина затем регенерируют, обычно путем нагревания, и повторно используют в системе. Отделенный сероводород обычно обрабатывают с помощью процесса Клауса с образованием элементарной серы. Несколько типов растворов амина могут быть использованы в качестве абсорбента в зависимости от характеристик серосодержащего газа. Типичными аминами являются: моноэтаноламин (MEA); диэтаноламин (DEA); N-метилдиэтаноламин (MDEA); диизопропиламин; и дигликольамин (DGA), также известный как 2-(2-аминоэтокси)этанол. Все эти амины предполагают большие возможности для регенерации абсорбента и утилизации сероводорода на технологической установке Клауса. Таким образом, эти технологии предназначены для крупномасштабных производств.

[005] Использование альдегидов для удаления сероводорода также известно в данной области. Например, в патенте US № 1991765 описана реакция сероводорода и альдегида в широком диапазоне pH при температуре 20-100 °C. В частности, при значениях pH 2 или менее известна реакция формальдегида, глиоксаля, акролеина и других альдегидов (см., например, патенты US № 2606873, 3514410, 3585069, 3669613, 4220500, 4289639 и 4310435).

[006] На практике, растворы формальдегида в основном использовались для получения нерастворимого в воде тритианового продукта,

и в качестве побочных продуктов образуются очень неприятно пахнущие алкилмеркаптаны (см., например, "H₂S-Scavenging" in Oil and Gas Journal, Jan. 1989, 51-55 (Part 1); 81-82 (Part 2); Feb. 1989, 45-48 (Part 3); 90-91 (Part 4)).

Отложения тритиана трудно удалить и при изменении pH они могут разлагаться на исходные материалы. При использовании поглотителя на основе формальдегида необходимо принять особые меры предосторожности из-за запаха и токсичности как сероводорода, так и канцерогенного формальдегида.

[007] Как следствие недостатков формальдегида, сегодня все чаще используются другие альдегиды. Глиоксаль, в частности, нашел свое применение в нефтяной и газовой промышленности в качестве поглотителя сероводорода. В патенте US № 4680127 описан способ снижения содержания сероводорода в водных или влажных газообразных средах путем добавления небольших количеств глиоксаля или глиоксаля в комбинации с другими альдегидами. Однако существенным недостатком этого процесса является добавление продуктов глиоксаля и сероводорода, которые образуются в этом случае и могут засорить трубопроводы. В кислотных условиях pH, типичных на практике, эти продукты присоединения больше не являются стабильными и разлагаются с выделением сероводорода.

[008] Общий недостаток альдегидов в том, что они не эффективны для удаления меркаптанов. Чтобы преодолеть этот и другие недостатки альдегидов, были использованы другие типы композиций. Часто такие композиции являются продуктами реакции альдегидов и аминов и могут содержать или не содержать один или несколько триазинов или их производных. (См., например, патент US № 5698171; Sullivan III, et al., патенты US № 5674377, 5674377 и 5744024; Rivers, et al., патент US № 5554591; Weers, et al., патенты US № 5074991, 5169411, 5223127, 5266185, 6024866 и 5284576; Pounds, et al., патенты US № 5462721 и 5688478; Bhatia, et al., Канадские патенты 2125513 и 2148849; и Callaway, патент US № 5958352. Они могут связываться с углеводородами различными способами, как указано в этих патентах и других, таких как Galloway, патент US № 5405591 и Fisher, патент US № 6136282.

[009] Многие из поглотителей, упомянутых в упомянутых выше патентах, в той или иной форме остаются в углеводородах, для обработки которых они используются. То есть, они могут быть эффективными, например, для подавления выделения сероводорода и/или меркаптана, но нежелательные продукты реакции остаются в углеводороде. Триазины образуют продукты реакции, которые имеют тенденцию к полимеризации и образуют трудноудаляемые осадения, в то время как продукты аминопоглотителей являются нестабильными и могут легко разлагаться до сероводорода.

[0010] В реакции сероводорода в нефти поглотителей на основе производных амина/формальдегида образуется ряд органических соединений серы, которые отсутствуют в природной нефти. Эти соединения не удаляются при переработке нефти на месторождении и на колонне для перегонки сырой нефти (CDU), таким образом, попадая в установку первичной перегонки, они подвергаются термическому разложению, образуя, *например*, активные летучие соединения серы, которые вступают в реакцию с металлом установки, вызывая коррозию. На многих нефтеперерабатывающих заводах наблюдаются «нетипичные» случаи коррозии и образования большого количества отложений в секциях воздухоохладителей и рефлюкс-контейнеров. Это может быть вызвано продуктами термического разложения взаимодействия сероводорода с поглотителями на основе производных амина/альдегида.

[0011] Забуференные водные растворы, содержащие нитриты щелочных металлов, также можно использовать в скрубберных колоннах. Несмотря на эффективность, такие системы производят элементарную серу, которая вызывает коррозию и использование ограничено только обработкой газообразных потоков. Пример такой системы продается NL Industries под названием «SULFA-CHECK» и раскрывается в патенте US № 4515759. SULFA-CHECK - забуференный водный раствор нитрита натрия, который впрыскивается в скрубберные колонны для десульфуризации природного газа. Такие десульфуризирующие материалы на основе нитритов являются нежелательными, поскольку, как отмечалось выше, *они производят твердые вещества (т.е. коррозионную элементарную серу)*, которая забивает линии и

создает проблемы для очистки внутреннего пространства абсорбционной колонны. Соответственно, такие системы не могут быть использованы в «инжекционных» системах впрыска и могут использоваться только в колпачковых колоннах.

[0012] Таким образом, существует потребность в способе удаления сероводорода из углеводородного сырья, который не образует нерастворимых продуктов реакции, остающихся в нефти, или образует трудно удаляемые отложения в трубопроводах и резервуарах и который не просто нейтрализует соединения серы, но позволяет легко удалять их из углеводородов в виде отработанного раствора с добываемой водой. Также существует постоянная потребность в способе очистки, который мог бы одновременно удалять не только сероводород, но и меркаптаны, превращая их в более приемлемую форму дисульфидов, *т.е.* который мог бы достичь того же результата, который был получен с использованием коммерчески проверенного способа десульфуризации Мегох, но без участия кислорода. Еще одной постоянной потребностью в промышленности является способ, который может проводить очистку при пониженных температурах окружающей среды и во время обработки.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0013] Один вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель.

[0014] Один вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель; причем водный раствор содержит от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0015] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель; причем водный раствор содержит от 14 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0016] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель и, по меньшей мере, одно неорганическое основание.

[0017] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; причем водный раствор содержит от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от более 0 до 15 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0018] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; причем водный раствор содержит от 15,4 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0,5 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0019] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой любой из способов, описанных выше, где углеводородная среда представляет собой газ.

[0020] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой любой из способов, описанных выше, где углеводородная среда представляет собой жидкость.

[0021] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель; где углеводородная среда представляет собой газ; и где водный раствор содержит от 14 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 4 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0022] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; и где водный раствор содержит от 14 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 4 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя, и от 0,5 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0023] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ

включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель, и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; причем, водный раствор содержит от 10 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 5 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0 до 10 мас. %, или от 1 до 10 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0024] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель; где углеводородная среда представляет собой жидкость; и где водный раствор составляет от 15,4 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 23,2 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0025] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель, и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; где сероводородная среда представляет собой жидкость; и где водный раствор содержит от 15,4 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1 до 23,2 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 3,13 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0026] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой любой из способов, описанных выше, в котором, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла представляет собой нитрит натрия, нитрит калия или их комбинацию.

[0027] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой любой из способов, описанных выше, где, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель представляет собой моноэтаноламин (MEA); MEA триазин; диэтаноламин (DEA); N-метилдиэтаноламин (MDEA); диизопропиламин; дигликольамин (DGA); триэтаноламин (TEA); алкиленполиамин; продукт реакции алкиленполиамин/формальдегид; продукт реакции этилендиамина с формальдегидом; продукт реакции N-бутиламина с формальдегидом; монометиламин (MMA); моноэтиламин; диметиламина; дипропиламин; триметиламин; триэтиламин; трипропиламин; монометанолмин; диметаноламин; триметаноламин; моноизопропаноламин; дипропаноламин; трипропаноламин; N-метилэтаноламин; диметилэтаноламин; метилдиэтаноламин; диметиламиноэтанол; диамин; морфолин; N-метилморфолин; пирролидон; пиперазин; N,N-диметилпиперазин; пиперидин; N-метилпиперидин; пиперидон; алкилпиридин; аминометилциклопентиламин; 1-2 циклогександиамин; или их комбинацию. В определенных вариантах реализации, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель содержит один или несколько алкогольаминов и, в частности, диалкогольамины и триалкогольамины, такие как диэтаноламин (DEA); N-метилдиэтаноламин (MDEA); триэтаноламин (TEA); диметаноламин; триметаноламин; дипропаноламин; трипропаноламин; и тому подобное.

[0028] Используемый в данном документе термин «алкогольамин» относится к химическим соединениям, которые содержат как гидроксильные (-OH), так и амино (-NH₂, -NHR и -NR₂) функциональные группы на основной цепи алкана. Термины "диалкогольамины" и "триалкогольамины" относятся к спиртовым аминам, имеющим две или три гидроксильные группы, соответственно.

[0029] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой любой из способов, описанных выше в предыдущих абзацах, в котором используется, по меньшей мере, одно неорганическое основание, где, по меньшей мере, одно неорганическое основание представляет собой гидроксид щелочного металла.

[0030] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой любой из способов, описанных выше, где приведение в контакт осуществляют в присутствии соединения, содержащего переходный металл в высокой степени окисления.

[0031] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой любой из способов, описанных выше, в котором углеводородная среда представляет собой нефть, газ, эмульсию вода/нефть, смесь эмульсии вода/нефть и газа, остаточное топливо, прямогонную фракцию и дистиллят вторичной переработки, низкомолекулярный углеводород, ароматический растворитель или смесь газов.

[0032] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и водным раствором по меньшей мере одного органического азотсодержащего поглотителя; где, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла присутствует в относительном количестве 1 моль нитрита щелочного металла на 2-4 моль серы в серосодержащем соединении и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель присутствует в относительном количестве 1 моль азота в органическом азотсодержащем поглотителе на 2-20 моль серы в серосодержащем соединении; и где углеводородная среда представляет собой жидкость.

[0033] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения,

содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, водного раствора, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и водного раствора, по меньшей мере, одного неорганического основания; где, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла присутствует в относительном количестве 1 моль нитрита щелочного металла на 2-4 моль серы в серосодержащем соединении, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель присутствует в относительном количестве 1 моль азота в органическом азотсодержащем поглотителе на 2-20 моль серы в серосодержащем соединении и, по меньшей мере, одно неорганическое основание присутствует в относительном количестве 1 моль неорганического основания на 2-20 моль серы в серосодержащем соединении; и где углеводородная среда представляет собой жидкость.

[0034] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и водным раствором, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя; где, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла присутствует в относительном количестве 1 моль нитрита щелочного металла на 2-4 моль серы в серосодержащем соединении и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель присутствует в относительном количестве 1 моль азота в органическом азотсодержащем поглотителе на 2-20 моль серы в серосодержащем соединении; и где углеводородная среда представляет собой жидкость; и где один водный раствор содержит водный раствор, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и водный раствор, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0035] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, водного раствора, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и водного раствора, по меньшей мере, одного неорганического основания; где, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла присутствует в относительном количестве 1 моль нитрита щелочного металла на 2-4 моль серы в серосодержащем соединении, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель присутствует в относительном количестве 1 моль азота в органическом азотсодержащем поглотителе на 2-20 моль серы в серосодержащем соединении, и, по меньшей мере, одно неорганическое основание присутствует в относительном количестве 1 моль неорганического основания на 2-20 моль серы в серосодержащем соединении; и где углеводородная среда представляет собой жидкость; и где один водный раствор содержит водный раствор, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, и водный раствор, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя, и водный раствор, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0036] Один вариант реализации композиции настоящего изобретения представляет собой композицию поглотителя, содержащую: водный раствор, содержащий, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель.

[0037] Другой вариант реализации композиции настоящего изобретения представляет собой композицию поглотителя, содержащую: водный раствор, содержащий от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0038] Другой вариант реализации композиции настоящего изобретения представляет собой композицию поглотителя, содержащую: водный раствор, включающий от 14 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0039] Другой вариант реализации композиции настоящего изобретения представляет собой композицию поглотителя, содержащую: водный раствор, содержащий, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель и, по меньшей мере, одно неорганическое основание.

[0040] Другой вариант реализации композиции настоящего изобретения представляет собой композицию поглотителя, содержащую: водный раствор, содержащий от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от более 0 до 15 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0041] Другой вариант реализации композиции настоящего изобретения представляет собой композицию поглотителя, содержащую: водный раствор, содержащий от 10 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 5 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0 до 10 мас. % или от 1 до 10 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0042] Другим вариантом реализации композиции настоящего изобретения является композиция поглотителя, содержащая: водный раствор, содержащий от 14 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0,5 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0043] Фиг.1 показывает адсорбцию H_2S для композиции поглотителя из Примера 34 с кривой прорыва H_2S в присутствии и отсутствии CO_2 .

[0044] Фиг. 2 показывает кривую прорыва H_2S для композиции поглотителя с использованием MEA триазин.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ СУТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0045] Настоящее изобретение относится к композиции и способу удаления сероводорода и/или меркаптанов из жидкостей, в частности, тех, которые содержат углеводороды. Композиция и способ настоящего изобретения помогают устранить недостатки предшествующего уровня техники и могут использоваться в реальных промышленных условиях, таких как при относительно короткой очистке непосредственно в нефтяной скважине или на пути от нефтяной скважины к скважине установки опреснения и дегазации и в резервуарах временного хранения при пониженных температурах окружающей среды. Как таковое, сырье, подвергаемое очистке, не загрязнено продуктами реакции, которые характерны для использования определенных триазинов или определенных поглотителей на основе амин-альдегид.

[0046] Способ удаления сероводорода и/или меркаптанов может включать обработку углеводородной среды композицией поглотителя, содержащей: водный раствор нитрита щелочного металла и органический водорастворимый азотсодержащий поглотитель; и, необязательно, водный раствор неорганического основания. Предпочтительно композиция поглотителя не содержит полисульфид. Подходящие водорастворимые азотсодержащие поглотители включают, но не ограничиваются ими, триазины (*например*, гексагидротриазины, полученные взаимодействием формальдегида с алканололамином, таким как моноэтаноламин (MEA), и другие триазины, полученные с использованием алкиламина, такого как монометиламин, и алкоксиалкиламина, такого как как 3-метоксипропиламин (MOPA)); моноэтаноламин (MEA); диэтаноламин (DEA); N-метилдиэтаноламин (MDEA); диметилэтанолламин (DMEA); диизопропиламин; дигликольламин (DGA); триэтанолламин (TEA); алкиленполиламин; продукты реакции алкиленполиламин/формальдегид; продукты реакции этилендиамин с

формальдегидом; продукт реакции N-бутиламина с формальдегидом; монометиламин (ММА); пиперазин; пиперидин; моноэтиламин; диметиламина; дипропиламин; триметиламин; триэтиламин; трипропиламин; монометаноламин; диметаноламин; триметаноламин; моноизопропаноламин; дипропаноламин; трипропаноламин; N-метилэтанолламин; диметилэтанолламин; метилдиэтанолламин; диметиламиноэтанол; диамины; морфолины; N-метилморфолин; пирролидоны; N,N-диметилпиперазин; N-метилпиперидин; пиперидоны; алкилпиридины; аминометилциклопентиламин; 1,2 циклогександиамин; и их комбинации.

[0047] По меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель содержит один или несколько алкогольшаминов и, в частности, диалкогольшамины и триалкогольшамины, такие как диэтанолламин (DEA); N-метилдиэтанолламин (MDEA); триэтанолламин (TEA); диметаноламин; триметаноламин; дипропаноламин; трипропаноламин; и тому подобное.

[0048] Предпочтительно, нитриты щелочных металлов представляют собой нитриты натрия и/или калия. Предпочтительно, неорганическое основание представляет собой гидроксид натрия и/или калия.

[0049] В дополнительном варианте реализации настоящего изобретения способ удаления сероводорода и/или меркаптанов из углеводородных сред осуществляется описанной выше композицией дополнительно в присутствии переходного металла в высокой степени окисления, такого как, например, кобальт, медь, железо, марганец или ванадий или их смеси. Переходные металлы предпочтительно выбирают из группы, включающей Co (+3), Cu (+2), Fe (+3), Mn ($\geq +3$) или V ($\geq +3$) и их комбинации. Переходные металлы могут быть использованы, например, в форме водорастворимых солей или комплексов.

[0050] Когда жидкость, содержащая сероводород и/или меркаптаны, представляет собой углеводород, углеводородное сырье может быть выбрано, например, из группы, включающей сырую нефть, эмульсии вода/нефть, остаточные топлива, прямогонные и крекированные дистилляты,

низкомолекулярные углеводороды, ароматические растворители и газообразные углеводородные смеси.

[0051] Один вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель; причем водный раствор содержит от 5 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 1 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя. В дополнительных вариантах реализации водный раствор содержит от 16 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 10,5 до 21 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя или от 14 до 30,7 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0052] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель, и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; причем водный раствор содержит от 5 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 1 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя, и от более 0 до 15 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания. В дополнительных вариантах реализации водный раствор содержит от 10 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 5 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0 до 10 мас. % или от 1 до 10 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического

основания. В дополнительных вариантах реализации водный раствор содержит от 14 до 20 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 8 до 22 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и, необязательно, от 2 до 8 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания. В дополнительных вариантах реализации водный раствор содержит от 14 до 30,7 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1-14 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 2-14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0053] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель; где углеводородная среда представляет собой газ; и где водный раствор содержит от 14 до 24,1 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 9 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0054] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель, и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; и где водный раствор содержит от 14 до 24,1 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 9 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 2 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0055] В другом варианте реализации способа настоящего изобретения, способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; причем водный раствор содержит от 10 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 5 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя, и от 1 до 10 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания. В дополнительных вариантах реализации водный раствор содержит от 14 до 20 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 8 до 22 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и, от 2 до 8 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0056] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель; где углеводородная среда представляет собой жидкость; и где водный раствор содержит от 15,4 до 30,7 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 13,6 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0057] Другой вариант реализации способа настоящего изобретения представляет собой способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию. Способ включает: приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель и, по меньшей мере, одно неорганическое основание; где сероводородная среда представляет

собой жидкость; и где водный раствор содержит от 15,4 до 30,7 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1 до 13,6 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя, и от 3,13 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0058] Один вариант реализации композиции настоящего изобретения представляет собой композицию поглотителя, содержащую: водный раствор, включающий от 5 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 1 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя. В дополнительных вариантах реализации водный раствор содержит от 16 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 10,5 до 21 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя или от 14 до 30,7 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

[0059] Другой вариант реализации композиции настоящего изобретения представляет собой композицию поглотителя, содержащую: водный раствор, содержащий от 5 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 1 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от более 0 до 15 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания. В дополнительных вариантах реализации водный раствор содержит от 14 до 30,7 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1-14 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 2-14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

[0060] Водный раствор нитрита щелочного металла предпочтительно используют в количестве 1 моль нитрита щелочного металла на 2-4 моль меркаптана и/или сероводорода. Азотсодержащий поглотитель предпочтительно используют в количестве 1 моль азота аминогруппы на 2-20 моль меркаптана и/или сероводорода. Когда неорганическое основание представляет собой гидроксид натрия и/или калия, гидроксиды натрия и/или калия предпочтительно используют в количестве 1 моль гидроксида на 2-20

моль меркаптана и/или сероводорода. Переходный металл в высокой степени окисления предпочтительно используют в количестве 1 моль переходного металла на 30-1000 моль меркаптана и/или сероводорода, более предпочтительно в количестве 1 моль переходного металла на 100-800 моль меркаптана и/или сероводорода и, еще более предпочтительно, в количестве 1 моль переходного металла на 150-600 моль меркаптана и/или сероводорода.

[0061] В соответствии со способом настоящего изобретения, как описано выше, обработка композицией поглотителя, включающей (1) органический азотсодержащий поглотитель и (2) нитрит щелочного металла, а также (3) необязательное неорганическое основание, гораздо эффективнее и обеспечивает синергетический эффект по сравнению с сопоставимым поглощением, выполняемым только любым из этих трех компонентов в отдельности. То есть, сумма молей каждого из трех компонентов, используемых в составе смеси, дает намного лучший и эффективный результат, *то есть*, она нейтрализует значительно больше молей серы, сероводорода и/или меркаптанов, чем при одинаковом количестве молей общего количества композиций используемых как в составе смеси, но только для одного из трех упомянутых компонентов. Число молей используемого нитрита щелочного металла и неорганического основания определяют обычным способом путем определения молярной массы. Моль вещества, такого как поглотитель на основе азота, может включать в себя количество молей азота (*то есть*, полиамина и триамина), и, соответственно, количество поглотителя, содержащего азот, выражается в молях азота, которые содержит этот поглотитель. Таким образом, сравнение эффективности и оценка синергетического эффекта от использования композиции, имеющей два или три компонента, как описано выше, осуществляется путем преобразования в число молей используемых реагентов. Например, если для нейтрализации заданного фиксированного количества молей сероводорода и меркаптанов используется фиксированное количество N молей любого из трех компонентов, как описано выше, то результат будет значительно лучше и эффективнее, если смесь были использованы вышеописанные компоненты, сумма молей которых равна N.

[0062] Предпочтительно способ настоящего изобретения осуществляют при температуре от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, еще более предпочтительно при температуре от $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0063] Каждый из трех компонентов, описанных выше, может использоваться без ограничений по их использованию при составлении одинакового состава водного раствора или суспензии в водном растворе, что упрощает схему использования и введения реагентов в реакционную смесь углеводородов, содержащих сероводород и/или меркаптаны. Следует также отметить, что определенные компоненты, такие как амины, щелочи и нитриты, могут быть приготовлены в форме определенного раствора и храниться без дальнейшего ограничения срока хранения. Однако длительное хранение растворов, таких как МЕА триазины в растворах сильных щелочей, может привести к нежелательному гидролизу. Поэтому предпочтительно готовить такие композиции *in situ*, тогда как другие варианты нейтрализующих композиций могут быть приготовлены задолго до их использования, как будет понятно специалисту в данной области техники.

[0064] Настоящее изобретение относится к композиции и способу удаления сероводорода и меркаптанов. Композиция и способ могут позволить резко сократить время реакций нейтрализации. Композиция и способ настоящего изобретения могут быть использованы в условиях, когда исключается возможный доступ воздуха, а также при пониженных температурах окружающей среды. Способ настоящего изобретения позволяет избежать чрезмерного потребления реагентов, что является следствием ограниченного времени обработки, а также приводит к более экономичному способу обработки благодаря использованию более дешевых и обильных реагентов и простоте приготовления композиции настоящего изобретения. Следовательно, композиция и способ настоящего изобретения экономически выгодны даже в случаях обработки сырья с относительно высоким содержанием сероводорода и меркаптанов.

[0065] Важным преимуществом композиции и способа настоящего изобретения является то, что они могут применяться для удаления

сероводорода и меркаптанов даже при низких температурах, близких к нулю градусов по Цельсию, что позволяет использовать их в условиях холодного климата, когда присутствует углеводородное сырье в резервуарах без возможности подогрева. Другое преимущество настоящего изобретения состоит в том, что оно обеспечивает композицию поглотителя, обладающую высокой эффективностью, которая также помогает предотвратить загрязнение технологического оборудования, резервуаров для хранения и колонн фракционирования нефти трудно удаляемыми соединениями. Еще одним преимуществом настоящего изобретения является возможность использования такой композиции поглотителя в условиях, которые исключают дополнительное вовлечение кислорода в воздух для проведения реакций окисления, что, в свою очередь, позволяет избежать проблемы уноса паров легких фракций и рециркуляции (сжигание) отработанного воздуха. Дополнительным преимуществом настоящего изобретения является то, что оно обеспечивает композицию для удаления сероводорода и меркаптанов, которая изготовлена из множества компонентов, которые серийно производятся промышленностью.

[0066] Совершенно неожиданно авторы настоящего изобретения также обнаружили, что использование органического азотсодержащего поглотителя в комбинации с водным или водно-щелочным раствором окислителя - *то есть*, нитрит щелочного металла - для окисления сероводорода и/или меркаптанов в углеводородной среде без доступа кислорода в воздухе позволяют в значительной степени избежать вышеупомянутых недостатков известных в настоящих способах. В частности, в соответствии с некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения, можно осуществлять способ удаления с высокой скоростью, без участия кислорода воздуха и с меньшим расходом реагентов по сравнению с известными способами. В соответствии с этими вариантами реализации настоящего изобретения образуется мало или не образуется твердых осадков, в частности, в том числе элементарной серы, что характерно для реакций окисления сероводорода нитритом щелочного металла. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией или механизмом, полагают, что органический азотсодержащий поглотитель действует как катализатор окисления сероводорода и меркаптанов при совместном использовании водного или водно-щелочного раствора окислителя

- то есть, нитрит щелочного металла - в углеводородной среде без доступа кислорода в воздухе. Однако точный механизм этих химических реакций не совсем известен и, таким образом, органический азотсодержащий поглотитель может не действовать как «катализатор», так как этот термин обычно понимается в данной области техники. Следовательно, интерпретация этого метода очистки не должна ограничиваться каким-либо конкретным механизмом химической реакции.

[0067] Еще один полезный аспект некоторых вариантов реализации настоящего изобретения заключается в том, что наличие переходных металлов в высокой степени окисления, таких как, например, металлы из серии кобальт (Co (3+)), медь (Cu (2+)), железо (Fe (3+)), марганец (Mn ($\geq 3+$)) или ванадий (V ($\geq 3+$)), а также их смеси оказывают каталитическое действие и ускоряют целевой способ нейтрализации сероводорода и/или меркаптанов. Фраза «в высокой степени окисления», как используется в данном документе, означает, что металл характеризуется такой начальной валентностью, что она может быть уменьшена без образования металла в форме химического элемента. Авторы изобретения не ограничиваются какой-либо конкретной теорией или механизмом в отношении гипотезы о том, что эти металлы играют роль катализаторов. Подходящие металлы в высокой степени окисления, проявляющие требуемый эффект, как указано выше, включают Co (+3), Fe (+3), Cu (+2), Mn ($\geq 3+$), V ($\geq 3+$) и их комбинации. Эти металлы могут присутствовать в форме водорастворимых солей и комплексов. Примеры таких комплексов металлов, которые подходят для использования в композиции и способе настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются ими, динатриевую соль дихлордисульфокислоты *фталоцианина кобальта*; IVKAZ-T и соли фталоцианинов кобальта, которые известны как катализаторы Mercox от компании UOP (в настоящее время Honeywell UOP); или катализаторы ARI от компании Merichem. Другие примеры таких соединений переходных металлов включают их комплексы с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA), которые используются в промышленном масштабе, а также комплексы с аминами и многоатомными спиртами, которые легко получают *in situ* способами, известными и доступными специалисту в данной области техники. Однако состав поглотителя и способ настоящего изобретения также можно

использовать без присутствия таких переходных металлов в высокой степени окисления.

[0068] Также стоит отметить, что использование органического азотсодержащего поглотителя в качестве катализатора не должно оказывать негативного влияния на сточные воды, в которые отводится отработанный раствор, при использовании данной композиции в способе очистки. Однако присутствие соединений указанных переходных металлов может привести к дальнейшему загрязнению водосборников, сточных вод установки по переработке нефти и т. д., металлсодержащими соединениями. Следовательно, вышеупомянутые соединения переходных металлов следует использовать только в тех случаях, когда допускаются такие формы загрязнений (например, когда такие воды используются в системе поддержания резервуарного давления). Авторы настоящего изобретения не ограничивают область применения описанной композиции и способа настоящего изобретения вышеуказанными оговорками в отношении нежелательного загрязнения сточных вод соединениями переходных металлов, а лишь указывают на необходимость учитывать экологические факторы. В соответствии с композицией и способом настоящего изобретения использование только органического азотсодержащего соединения в качестве катализатора является достаточным для достижения заявленных целей настоящего изобретения. Однако в тех случаях, когда это разрешено, использование вышеупомянутых соединений переходных металлов может быть полезным для оптимизации и дальнейшего ускорения способа.

[0069] Как описано выше, органический азотсодержащий поглотитель используется в композиции водного раствора, содержащего нитрит или смесь нитрита и гидроксида щелочных металлов. Кроме того, такой водный раствор может содержать соединения переходных металлов в высокой степени окисления, предпочтительно из серии Co (+3), Fe (+3), Cu (+2), Mn ($\geq 3+$) и V ($\geq 3+$), присутствующие в форме суспензий или растворов солей или комплексов. Полученный реагент-поглотитель в форме водного раствора или суспензии в водном растворе может быть добавлен к углеводородной среде, предназначенной для очистки стандартными методами, такими как распыление

или просто выливание в углеводородную среду. Затем добавленный реагент-поглотитель может быть распределен по всему объему стандартными методами, такими как смешивание, или газообразная углеводородная среда может барботироваться через объем реагента-поглотителя в контактном устройстве, таком как колпачковая колонна. Очистка производится таким образом, пока не будут потеряны нейтрализующие свойства реагента-поглотителя.

[0070] Способ очистки настоящего изобретения можно проводить при нормальном атмосферном или повышенном давлении (например, 14,7-250 фунтов на квадратный дюйм). Также способ очистки настоящего изобретения может быть осуществлен при температурах в диапазоне от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, в диапазоне от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной температуры, в диапазоне от комнатной температуры до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при комнатной температуре. Предпочтительно температура находится в диапазоне от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Способ может даже осуществляться при более высоких температурах, хотя такие температуры не характерны для добычи и обработки нефти или для удаления нефтепродуктов ниже по потоку от теплообменников установки. Помня о том, что температурные пределы углеводородного сырья, обрабатываемого в системах для переработки сырой нефти или газа, или при подаче нефтепродуктов из установки ниже по потоку от холодильника, обычно находятся в диапазоне от $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, композицию поглотителя настоящего изобретения можно использовать при температурах обрабатываемого сырья в этом диапазоне от $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. При подаче в скважину композиции поглотителя настоящего изобретения может даже использоваться при температурах экстракции продукта до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ или более. Композиция поглотителя настоящего изобретения также может быть использована при более низких температурах, например, до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, в условиях хранения нефти в резервуарах в условиях холодного климата. Композиция поглотителя настоящего изобретения также может быть использована при еще более низких температурах и авторы изобретения не ограничивают настоящее изобретение конкретной указанной температурой, ниже которой способ не применим. Однако, время обработки увеличивается при более низких температурах. Чтобы сократить время обработки, может быть необходимо увеличить расход реагента. Таким образом, применимость метода

будет зависеть от условий каждого конкретного случая, и авторы настоящего изобретения не ограничивают область применения композиции настоящего изобретения более низким температурным пределом $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а скорее указывают, что это низкая температура в качестве ориентира для основного диапазона применения.

[0071] Компоненты композиции поглотителя настоящего изобретения обычно изготавливаются промышленностью в виде тяжелых тоннажных продуктов. Компоненты, используемые в способе очистки настоящего изобретения, обычно представляют собой химические реагенты, которые массово производятся промышленностью. Компоненты могут быть использованы в целой композиции/растворе, который добавляется к углеводородной среде в целом, но они также могут быть использованы таким образом, что они добавляются к углеводородной среде отдельно.

[0072] Дополнительные компоненты могут быть необязательно добавлены в композицию поглотителя настоящего изобретения. Например, могут быть добавлены различные органические вещества или сольватирующие добавки, которые используются для улучшения контакта полярной и неполярной фаз. Такие сольватирующие добавки известны в данной области техники и включают низшие алифатические спирты, диалкилсульфоксиды, алкиламины, гликоли, сульфолан, сульфоксид и другие (см., например, RU 2358004, RU 2224006, US 3409543, US 6960291). Можно также добавить в композицию поглотителя настоящего изобретения органическое азотсодержащее вещество, известное из уровня техники - промоторы окисления меркаптанов и сероводорода (см. US 4753722).

[0073] Кроме того, могут быть добавлены любые подходящие поверхностно-активные вещества и межфазные катализаторы, известные в предшествующем уровне техники, такие как, например, феноляты; крезолаты или нафтенаты щелочных металлов или аминов; алкилполиглюкозиды; сульфонол; четвертичные аммониевые основания; амиды жирных кислот; N-оксиды аминов; полиэфиры на основе глицерина (Лапролы); оксиалкилированные гликоли (Проксанолы) или оксиалкилированные этилендиамины (Проксамины); оксиэтилированные алкилфенолы (Неонолы)

или их смеси (см., например, ЕАРО 018297, US 8900446, US 6960291). Эти добавки могут быть введены для улучшения удаления меркаптанов и сероводорода, а также для параллельного достижения других целей - например, в качестве ингибиторов коррозии, в качестве реагентов для разделения эмульсий вода/нефть или для повышения производительности резервуара. Таким образом, экономический эффект может быть достигнут при использовании одного реагента для различных целей.

[0074] Как указано выше, существуют дополнительные компоненты, которые могут быть необязательно добавлены к композиции поглотителя настоящего изобретения. Такие добавки хорошо известны в данной области техники, и их можно выбирать для каждой конкретной задачи очистки, не ограничивая общность способа очистки и композиции поглотителя настоящего изобретения. В иллюстративных вариантах реализации изобретения, которые описаны ниже, использование таких добавок является просто иллюстрацией и не ограничивает универсальность способа очистки и композиции поглотителя настоящего изобретения. Для каждого конкретного варианта реализации композиции поглотителя настоящего изобретения выбор относительно того, добавлять ли такие дополнительные компоненты и, если да, то какие из них будут зависеть от свойств углеводородного сырья, условий конкретной проблемы, экономика, и так далее, как будет понятно специалисту в данной области техники.

[0075] Опять же, не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией или механизмом, изобретатели считают, что органический азотсодержащий поглотитель и, кроме того, соединения переходных металлов из серии Co (+3), Fe (+3), Cu (+2), Mn ($\geq 3+$) и V ($\geq 3+$) в высокой степени окисления в композиции поглотителя настоящего изобретения служат в качестве катализаторов в процессе окисления меркаптанов и сероводорода, в котором действует нитрит щелочного металла в качестве окислителя. Однако в контексте настоящего изобретения изобретатели не ограничиваются рамками какой-либо конкретной теории или механизма.

[0076] В соответствии со способом очистки настоящего изобретения композиция поглотителя настоящего изобретения селективно взаимодействует

с сероводородом и меркаптанами, в то время как продукты реакции не содержат побочных продуктов с неприятным запахом, который выгодно отличает способ очистки настоящего изобретения от очистки с помощью химических веществ, которые широко используются в современной промышленности, которые основаны на производных амин-альдегид и триазинов. Таким образом, композиция поглотителя настоящего изобретения позволяет удалять летучие меркаптаны и сероводород, присутствие которых в материале является основной причиной неприятного запаха и коррозии.

[0077] Дополнительным преимуществом способа очистки настоящего изобретения является улучшение показателей коррозионной стойкости медной полосы нефтяных дистиллятов после обработки такими вариантами реализации. Было показано, что присутствие органического азотсодержащего поглотителя и, кроме того, указанных выше переходных металлов приводит к значительному увеличению скорости удаления сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов из материала, а также позволяет очистку при низких температурах. Эти факторы важны для использования способа очистки настоящего изобретения в реальных промышленных условиях.

[0078] Как обсуждалось выше, вариант использования соединений переходных металлов, обсуждаемый в данном документе, может быть использован в таких случаях, когда использование таких переходных металлов возможно и допустимо. В некоторых случаях такая возможность может отсутствовать. Например, это тот случай, когда очистка должна производиться в резервуарах на портовых терминалах и сточные воды направляются ливневыми стоками в общий коллектор сточных вод. В этом случае дальнейшее загрязнение сточных вод соединениями тяжелых металлов не допускается. Следовательно, в таких случаях только органический азотсодержащий поглотитель будет использоваться в композиции поглотителя настоящего изобретения.

ПРИМЕРЫ

[0079] Следующие примеры представлены для иллюстрации некоторых примерных вариантов реализации настоящего изобретения и настоящее изобретение не ограничивается этими примерами. Как таковые, следующие примеры не исчерпывают всех возможных вариаций вариантов реализации настоящего изобретения, поскольку настоящее изобретение описано в данном документе.

[0080] В представленных в данном документе примерах используют композицию поглотителя настоящего изобретения в форме водных растворов указанных веществ на уровне растворимости при комнатной температуре в обычных условиях. Растворы были получены путем простого растворения компонентов в воде. Все эксперименты проводились в атмосфере аргона. Колбу, в которой происходила обработка углеводородного сырья композицией поглотителя, продували аргоном до и после заполнения колбы углеводородным сырьем.

[0081] В примерах 1–18 углеводородным сырьем для очистки была нефть с содержанием сероводорода 254 ч/млн (метил и этилмеркаптаны отсутствуют). Содержание остаточной воды составляло 0,2 мас. %.

[0082] В примерах 19–24 углеводородное сырье для очистки представляло собой сырую обводненную нефть с содержанием сероводорода 39 ч/млн и общим содержанием метилэтилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн. Содержание воды составляло 6,1 мас. %.

[0083] В примерах 1–24 измерения сероводорода и метил- и этилмеркаптанов проводили методом хроматографии по российскому стандарту ГОСТ 33690-2015.

[0084] Результаты для примеров 1–27 представлены в таблице 1 ниже и столбцы таблицы содержат следующую информацию:

Колонка С1: количество молей сероводорода/меркаптанов на моль нитрита щелочного металла; мас. % содержание конкретного нитрита в композиции поглотителя

Колонка С2: количество молей сероводорода/меркаптанов на моль азота органического азотсодержащего поглотителя; мас. % содержание органического азотсодержащего поглотителя в композиции поглотителя

Колонка С3: количество молей сероводорода/меркаптанов на моль соединения переходного металла; мас. % содержание соединения переходного металла переменной валентности в композиции поглотителя

Колонка С4: количество молей сероводорода/меркаптанов на моль гидроксида щелочного металла; мас. % содержание соединения гидроксида щелочного металла в композиции поглотителя

Колонка С5: дозировка композиции поглотителя, в граммах (г) на метрическую тонну (Т) обрабатываемого углеводородного сырья

Колонка С6: условия обработки, где t - температура материала, а T - время обработки.

[0085] В примере 27 углеводородным сырьем для очистки была нефть висбрекинга - фракция ИБП -180 °С, дистилят процесса висбрекинга смоляных продуктов, соответствующий российскому стандарту ТУ 0251-001-47073029-2003. Содержание сероводорода составляло 10 ч/млн и содержание метилэтилмеркаптанов составляло 1250 ч/млн. Общее содержание серы составило 1,49%. Фракция не прошла испытание на коррозию медной полосы (класс 3В). Эта фракция обычно характеризуется высоким содержанием общей серы (обычно до 2%) и высоким содержанием олефинов - йодное число обычно составляет до 50 г йода на 100 г продукта. Фракция нестабильна и после обработки способом десульфуризации с использованием кислорода, образуются гелеобразные агломераты. Агломераты являются продуктами поликонденсации оксиранов (эпоксидов), которые образуются в результате окисления ненасыщенных углеводородов кислородом воздуха в присутствии катализаторов десульфуризации. Очистка способом настоящего изобретения не давала таких нежелательных побочных продуктов агломерации и фракция после обработки проходила испытание на коррозию медной полосы (класс 1А).

[0086] В примерах 28-29 углеводородным сырьем для очистки был попутный нефтяной газ (ПНГ). Требования по удалению сероводорода и меркаптанов соответствуют российскому стандарту СТО Газпром 089-2010 для транспортировки по трубопроводам (сероводород до 0,007 г/м³, меркаптаны до 0,016 г/м³). Анализ газа на содержание сероводорода и меркаптанов проводился способом хроматографии по российскому стандарту ГОСТ Р 53367-2009.

[0087] В примере 30 углеводородным сырьем для удаления являлось печное топливо, смесь тяжелой фракции газойля каталитического крекинга (75%) и дизельной фракции (25%), с содержанием сероводорода 27 ч/млн. Использование композиции поглотителя осуществлялось в соответствии с методикой Примеров 1-14. Дозировка композиции поглотителя составляла 130 г/т. Измерения содержания сероводорода проводились в течение двух часов по российскому стандарту ГОСТ Р 53716-2009 (IP 399/94).

[0088] Пример 1: В этом примере, как и во всех других примерах, ссылающихся на этот пример, при получении композиции поглотителя реагенты последовательно добавляли в раствор: сначала сухие и затем после их растворения - жидкие. Перемешивание проводили до тех пор, пока не был получен однородный продукт и все процессы проводили при комнатной температуре.

[0089] В колбу добавляли 65,95 г дистиллированной воды, а затем 24,3 г нитрита натрия. После растворения нитрита натрия добавляли 5,3 г гидроксида натрия. После растворения гидроксида натрия добавляли 4,45 г диэтанолamina (DEA) и проводили перемешивание с получением однородного продукта. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (24,3 мас. %), гидроксид натрия (5,3 мас. %), диэтаноламин (4,45 мас. %) и остаток (65,95 мас. %) представляет собой воду. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[0090] 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 750 г/т, *то есть*, 0,072 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную

смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 45 ч/млн) и через 150 минут (результат менее 0,5 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[0091] В таблице 1 ниже указаны дозы поглотителя композиции, мас. % содержания каждого компонента, составляющего композицию поглотителя, и отношение каждого компонента к сероводороду (и меркаптанам), выраженное в количестве моль серы сероводорода (и меркаптанов) на 1 моль данного компонента. Для органического азотсодержащего поглотителя молярное соотношение к сероводороду выражается в количестве моль сероводорода на моль азота, *т.е.*, учитывается то обстоятельство, что молекула азотсодержащего поглотителя может содержать несколько атомов азота. В этом Примере 1 для одного моль сероводорода (H_2S) требуется в композиции поглотителя: 0,3333 моль $NaNO_2$, 0,04 моль азота в DEA и 0,125 моль $NaOH$. Всего на один моль сероводорода требуется около 0,5 моль указанных компонентов.

[0092] Пример 2. Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1. Стехиометрическое количество компонентов в композиции поглотителя было таким же, как в Примере 1, за исключением того, что содержание воды составляло 68,03 мас. %, и вместо диэтаноламина использовали моноэтаноламин (MEA) триазин, и его содержание в растворе композиции поглотителя составляло 3,1 мас. %. Следует отметить, что поскольку молекула моноэтаноламина (MEA) триазина $C_9H_{21}N_3O_3$, содержит три атома азота, соотношение 25 молей сероводорода к 1 молю азота такое же, как в Примере 1.

[0093] В колбу добавляли 65,63 г дистиллированной воды, а затем 24,3 г нитрита натрия. После растворения нитрита натрия добавляли 5,3 г гидроксида натрия. После растворения гидроксида натрия добавляли 4,77 г 65%-ного водного раствора моноэтаноламина (MEA) триазина и проводили перемешивание с получением однородного продукта. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (24,3 мас. %), гидроксид натрия (5,3 мас. %), моноэтаноламин (MEA) триазин (3,1 мас. %) и остальная

часть (67,3 мас. %) представляет собой воду. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[0094] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 750 г/т, *то есть*, 0,072 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 37 ч/млн) и через 150 минут (результат менее 0,5 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[0095] В этом Примере 2, для одного моль сероводорода (H_2S) требуется в композиции поглотителя: 0,3333 моль $NaNO_2$, 0,04 моль азота в триазине и 0,125 моль $NaOH$. Всего на один моль сероводорода требуется около 0,5 моль указанных компонентов.

[0096] Пример 3: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1. В колбу добавляли 63,5 г дистиллированной воды, затем 36,5 г нитрита натрия и перемешивание проводили до полного растворения. Была получена композиция поглотителя, содержащая только нитрит натрия (36,5 мас. %) и воду (63,5 мас. %). Полученный раствор использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[0097] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 750 г/т, *то есть*, 0,072 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 191 ч/млн) и через 150 минут

(результат менее 162 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[0098] В этом Примере 3, на один моль сероводорода (H_2S) в композиции поглотителя использовали 0,5 моль нитрита натрия ($NaNO_2$). Таким образом, так же, как в Примерах 1 и 2, один моль сероводорода требует 0,5 моль указанных компонентов.

[0099] Пример 4: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1. В колбу добавляли 40,57 г дистиллированной воды, а затем 59,43 г моноэтаноламина (МЕА) триазина в виде 65%-ного водного раствора и перемешивали до полного растворения. Была получена композиция поглотителя, содержащая только моноэтаноламин (МЕА) триазин (38,63 мас. %) и воду (61,37 мас. %). Полученный раствор использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00100] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 750 г/Т, *то есть*, 0,072 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 211 ч/млн) и через 150 минут (результат менее 197 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[00101] В этом Примере 4, на один моль сероводорода (H_2S) в композиции поглотителя использовали 0,5 моль азота в МЕА триазине. Таким образом, так же, как в Примерах 1 и 2, один моль сероводорода требует 0,5 моль указанных компонентов.

[00102] Пример 5: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1. В колбу добавляли 78,8 г дистиллированной воды, затем 21,2 г гидроксида натрия

(NaOH) и перемешивали до полного растворения. Была получена композиция поглотителя, содержащая только гидроксид натрия (21,2 мас. %) и воду (78,8 мас. %). Полученный раствор использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00103] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 750 г/Т, *то есть*, 0,072 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 195 ч/млн) и через 150 минут (результат менее 192 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[00104] В этом Примере 5, на один моль сероводорода (H₂S) в композиции поглотителя использовали 0,5 моль гидроксида натрия. Таким образом, так же, как в Примерах 1 и 2, один моль сероводорода требует 0,5 моль указанных компонентов.

[00105] Пример 6: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1. В колбу добавили 44,36 г дистиллированной воды, а затем 55,64 г диэтанолamina (DEA) и перемешивали до полного растворения. Была получена композиция поглотителя, содержащая только DEA (55,64 мас. %) и воду (44,36 мас. %). Полученный раствор использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00106] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 750 г/Т, *то есть*, 0,072 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере

было проведено через 90 минут (результат 173 ч/млн) и через 150 минут (результат менее 142 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[00107] В этом Примере 6, на один моль сероводорода (H_2S) в композиции поглотителя использовали 0,5 моля азота в DEA. Таким образом, так же, как в Примерах 1 и 2, один моль сероводорода требует 0,5 моля указанных компонентов.

[00108] Результаты Примеров 3, 4, 5 и 6 по сравнению с Примерами 1 и 2 показывают, что раздельное использование каждого нейтрализующего агента отдельно - *то есть*, нитрита натрия, азотсодержащего поглотителя и гидроксида натрия в количестве 0,5 моля на моль сероводорода - дает значительно худший результат, чем синергетический эффект, возникающий в результате совместного использования всех нейтрализующих реагентов в одинаковом количестве и соотношении - при 0,5 общих молей на моль сероводорода.

[00109] Пример 7: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1. В колбу добавляли 64,95 г дистиллированной воды, а затем 24,3 г нитрита натрия. После растворения нитрита натрия добавляли 5,3 г гидроксида натрия. После растворения гидроксида натрия добавляли 1,0 г катализатора Мегох (от Honeywell UOP). После растворения катализатора Мегох, добавляли 4,45 г диэтанолamina (DEA) и проводили перемешивание с получением однородного продукта. Была получена композиция поглотителя, имеющая: Катализатор Мегох (1,0 мас. %), нитрит натрия (24,3 мас. %), гидроксид натрия (5,3 мас. %), DEA (4,45 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00110] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 750 г/Т, *то есть*, 0,072 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при

указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 12 ч/млн) и через 120 минут (результат менее 0,5 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[00111] Результаты Примера 7 по сравнению с результатами Примера 1 показывают, что присутствие переходного металла в высокой степени окисления (в данном случае Со (+3) в форме органического комплекса) приводит к улучшенному результату.

[00112] Пример 8: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 7. В колбу добавляли 65,2 г дистиллированной воды, а затем 24,3 г нитрита натрия. После растворения нитрита натрия добавляли 5,3 г гидроксида натрия. После растворения гидроксида натрия добавляли 0,75 г катализатора Мегох (от Honeywell UOP). После растворения катализатора Мегох, добавляли 4,45 г диэтанолamina (DEA) и проводили перемешивание с получением однородного продукта. Была получена композиция поглотителя, имеющая: Катализатор Мегох (0,75 мас. %), нитрит натрия (24,3 мас. %), гидроксид натрия (5,3 мас. %), DEA (4,45 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00113] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 750 г/Т, *то есть*, 0,072 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 44 ч/млн) и через 150 минут (результат менее 0,5 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[00114] Результаты Примера 8 по сравнению с Примерами 1 и 7 показывают, что уменьшение доли переходного металла за пределами

предпочтительных пределов приводит к результату, практически равному результату для полного отсутствия переходного металла.

[00115] Пример 9: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1. Была получена композиция поглотителя, содержащая нитрит натрия (35,6 мас. %), моноэтаноламин (МЕА) (10,5 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00116] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 770 г/Т, то есть, 0,074 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 34 ч/млн) и через 150 минут (результат менее 3 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +40 °С.

[00117] Пример 10: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1. Была получена композиция поглотителя, содержащая нитрит натрия (39,0 мас. %), моноэтаноламин (МЕА) (5,25 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00118] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примере 1: 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем рассчитанное количество композиции поглотителя помещали в колбу, начиная с дозировки 1402 г/Т. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 31 ч/млн) и через 150 минут

(результат менее 2,5 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +40 °С.

[00119] Результаты Примера 10 по сравнению с результатами Примера 9 показывают, что увеличение доли нитрита щелочного металла выше предпочтительных молярных пределов не приводит к заметному улучшению результата. В Примере 10 дозировка была увеличена добавлением воды ввиду необходимости растворения компонентов, но это не влияло на соотношение реагентов и сероводорода.

[00120] Пример 11: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примере 1, за исключением того, что органический азотсодержащий компонент поглотителя готовили и добавляли отдельно от компонента нитрита натрия, как описано ниже. Перемешивание в данном примере проводили до тех пор, пока не был получен однородный продукт, и все приготовления проводили при комнатной температуре.

[00121] В колбу добавляли 64,5 г дистиллированной воды, затем 35,5 г нитрита натрия и перемешивание проводили до полного растворения. Это «Раствор А».

[00122] Смесь органических азотсодержащих поглотителей готовили отдельно от раствора А. В лабораторный стакан добавляли 2,25 г дистиллированной воды, затем добавляли 2,73 г моноэтаноламина (MEA) и затем добавляли 5,02 г 65%-ного раствора триазина MEA. Полученную смесь, содержащую 27,3% моноэтаноламина и 32,6% триазина MEA, перемешивали до образования однородного продукта - это «Раствор В». Полученный раствор нитрита натрия (Раствор А) и смесь органических азотсодержащих поглотителей (Раствор В) использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00123] Испытание композиции поглотителя было выполнено способом, аналогичным описанному в Примере 1, за исключением того, что в колбу с нефтью добавляли два поглотителя, а не один. 96 г сырой нефти помещали в термостатируемую колбу с рубашкой, снабженную магнитной мешалкой. Затем

рассчитанное количество Раствора А помещали в колбу, начиная с дозировки 770 г/Т, *то есть*, 0,074 г. Затем рассчитанное количество раствора В помещали в колбу, начиная с дозировки 148 г/Т, *то есть*, 0,0142 г. Колбу продували аргоном для удаления воздуха. Реакционную смесь перемешивали в течение указанного времени при указанной температуре. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 90 минут (результат 28 ч/млн) и через 150 минут (результат менее 1,5 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +40 °С.

[00124] В этом Примере 11 расход химических реагентов на один моль сероводорода (H_2S) был таким же, как в Примере 9: 2 моля H_2S на 1 моль нитрита натрия, 6 молей H_2S на 1 моль азота (12 молей H_2S на 1 моль моноэтаноламина и 12 моль H_2S на 1 моль азота в триазине).

[00125] Результаты Примера 11 демонстрируют возможность отдельного добавления к углеводородным средам водного раствора нитрита щелочного металла и водного раствора азотсодержащего поглотителя, *т.е.* не смешивать их вместе перед каждым контактированием углеводородной среды.

[00126] Пример 12 : Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-11. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (20,8 мас. %), полиэтиленполиамин (PEPA) (13,6 мас. %), CuEDTA (комплекс меди II и EDTA) (1,1 мас. %), гидроксид калия (4,6 мас. %) и остальное - вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00127] Испытание композиции поглотителя было выполнено способом, аналогичным описанному в Примерах 1-11, за исключением смешивания. Перемешивание проводили в течение первых десяти минут, после чего непрерывного перемешивания практически не было. Дозировка композиции поглотителя составляла 640 г/Т. Измерение содержания сероводорода в этом примере проводилось через 22 часа (результат составил 59 ч/млн) и через 36 часов (результат был менее 0,5 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла -5 °С.

[00128] Результаты Примера 12 демонстрируют возможность применения способа очистки настоящего изобретения при пониженных температурах. Имитирует ситуацию обработки в резервуарах временного хранения.

[00129] Пример 13: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-12. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит калия (KNO_2) (24,1 мас. %), FeEDTA (комплекс железа III и EDTA) (1,2 мас. %), аминоэтилпиперазин (7,0 мас. % (из расчета 7 моль серы на 1 моль аминогруппы; аминоэтилпиперазин содержит одну первичную, одну вторичную и одну третичную аминогруппу)), гидроксид натрия (4,5 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00130] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-11. Дозировка композиции поглотителя составляла 700 г/Т. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 150 минут (результат 31 ч/млн) и через 240 минут (результат 2,5 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[00131] Пример 14: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-13. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит калия (KNO_2) (24,1 мас. %), FeEDTA (комплекс железа III и EDTA) (1,2 мас. %), аминоэтилпиперазин (1,0 мас. % (из расчета 49 моль серы на 1 моль аминогруппы)), гидроксид натрия (4,5 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00132] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-11. Дозировка композиции поглотителя составляла 700 г/Т. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 240 минут (результат составил 124 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[00133] Результаты Примера 14 по сравнению с результатами Примера 13 показывают, что уменьшение доли азотсодержащего поглотителя ниже предпочтительных молярных пределов приводит к заметному ухудшению результата.

[00134] Пример 15: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-14. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (27,4 мас. %), MnEDTA (комплекс марганца II и EDTA) (0,7 мас. %), аминоэтилэтаноламин (5,9 мас. % (учитывая, что две аминогруппы, первичная и вторичная присутствуют в этом соединении), гидроксид натрия (3,2 мас. %) и остальное - вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00135] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-11. Дозировка композиции поглотителя составляла 500 г/Т. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 150 минут (результат 47 ч/млн) и через 240 минут (результат 12 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +35 °С.

[00136] Пример 16: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-15. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит калия (25,0 мас. %), катализатор Merox (0,67 мас. %), этилендиамин (3,6 мас. % (считая две аминогруппы в этом соединении, т.е., два моль азота), гидроксид натрия (3,13 мас. %) и остальное - вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00137] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-10. Дозировка композиции поглотителя составляла 670 г/Т. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 240 минут (результат 38 ч/млн) и через 300 минут (результат менее 6 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +23 °С.

[00138] Пример 17: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-16.

Однако этот пример также содержал поверхностно-активное вещество, которое представляло собой смесь алкилполиглюкозидов и оксиэтилированных жирных спиртов (торговая марка TRITON SG-50), которое добавляли после добавления сухих компонентов и после добавления этилендиамина в раствор. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит калия (25,0 мас. %), катализатор Meerox (0,67 мас. %), этилендиамин (3,6 мас. % (учитывая, что это соединение имеет две аминогруппы, обе первичные)), гидроксид натрия (3,13 мас. %), TRITON SG-50 (0,7 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00139] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-10. Дозировка композиции поглотителя составляла 670 г/Т. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 240 минут (результат составил 3 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +23 °С.

[00140] Результаты Примера 17 по сравнению с результатами Примера 16 показывают, что использование поверхностно-активного вещества может улучшить результат.

[00141] Пример 18: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-17. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит калия (25,0 мас. %), пиперазин (12,8 мас. % (учитывая, что это соединение имеет две вторичные аминогруппы)), гидроксид натрия (3,13 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации 254 ч/млн сероводорода в нефти.

[00142] Испытание композиции поглотителя было выполнено способом, аналогичным описанному в Примерах 1-12, со следующими исключениями. Испытания проводились на трех разных образцах одинаковой нефти в трех разных случаях, отличающихся друг от друга температурой среды, в которой проводилась обработка (с температурами +55 °С, +5 °С, -5 °С) и также условиями смешивания и продолжительности обработки. Для условий с низкой температурой и без перемешивания время обработки (контакта) было

увеличено. Перемешивание образца, обработанного при +55 °С, проводили обычным способом (как в Примере 1), но для двух других образцов практически не было непрерывного перемешивания. Дозировка композиции поглотителя была одинаковой в каждом образце, 670 г/Т. При температуре обработки +55 °С измерение содержания сероводорода проводили через 120 мин и составляло 2 ч/млн. При температуре обработки +5 °С измерение содержания сероводорода проводили через 20 часов и составляло 2 ч/млн. При температуре обработки -5 °С измерение содержания сероводорода проводили через 32 часа и составляло 4 ч/млн.

[00143] Пример 18 демонстрирует влияние температуры и условий перемешивания на продолжительность способа удаления сероводорода по настоящему изобретению и его результат.

[00144] Пример 19: В этом и следующих примерах по Примеру 26 сырье для обработки представляло собой обводненную сырую нефть с содержанием сероводорода 39 ч/млн и содержанием метил- и этилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов). Содержание воды составляло 6,1 мас. %.

[00145] Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-18. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (15,4 мас. %), пиперидин (3,9 мас. %), FeEDTA (комплекс железа III и EDTA) (1,13 мас. %), гидроксид натрия (7,3 мас. %) и остальное - вода. Эта композиция поглотителя использовалась для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в данном образце нефти.

[00146] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-12. Дозировка композиции поглотителя составляла 1500 г/Т. Измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) в этом примере были проведены через 6 часов (результат: H₂S, менее 0,5 ч/млн; RSH, 24 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +42 °С.

[00147] Пример 20: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-19. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (30,7 мас. %), пиперидин (3,9 мас. %), катализатор Мегох (0,8 мас. %), гидроксид натрия (7,34 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в образце нефти с содержанием сероводорода 39 ч/млн и содержанием метил- и этилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов).

[00148] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14. Дозировка композиции поглотителя составляла 1500 г/Т. Измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) в этом примере были проведены через 180 часов (результат: H_2S , менее 0,5 ч/млн; RSH, 9 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +75 °С.

[00149] Пример 21: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1, 2 и 7-20. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (15,4 мас. %), пиперидин (3,9 мас. %), $FeSO_4$ (сульфат железа) (0,47 мас. %), гидроксид натрия (7,34 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в образце нефти с содержанием сероводорода 39 ч/млн и содержанием метил- и этилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов).

[00150] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14. Дозировка композиции поглотителя составляла 1500 г/Т. Измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) в этом примере были проведены через 6 часов (результат: H_2S , менее 0,5 ч/млн; RSH, 53 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +42 °С.

[00151] Результаты Примера 21 по сравнению с результатами Примера 19 показывают, что присутствие переходного металла, не находящегося в

высокой степени окисления, не дает того же эффекта, что и присутствие переходного металла в высокой степени окисления.

[00152] Пример 22: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1-15. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (20,5 мас. %), метилдиэтанолламин (10,8 мас. %), катализатор Мегох (0,8 мас. %), гидроксид натрия (7,34 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в образце нефти с содержанием сероводорода 39 ч/млн и содержанием метил- и этилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов).

[00153] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14. Дозировка композиции поглотителя составляла 1500 г/Т. Измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) в этом примере были проведены через 5 часов (результат: H_2S , менее 0,5 ч/млн; RSH, 31 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +51 °С.

[00154] Пример 23: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1-15. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (20,5 мас. %), диметилэтанолламин (8,1 мас. %), катализатор Мегох (0,8 мас. %), гидроксид натрия (9,2 мас. %) и остальное составляет вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в образце нефти с содержанием сероводорода 39 ч/млн и содержанием метил- и этилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов).

[00155] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14. Дозировка композиции поглотителя составляла 1500 г/Т. Измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) в этом примере были проведены через 5 часов (результат: H_2S , менее 0,5 ч/млн; RSH, 19 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +51 °С.

[00156] Пример 24: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1-16. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (25,6 мас. %), моноэтаноламин (6,1 мас. %), CuEDTA (комплекс меди (+2) и EDTA) (0,87 мас. %), гидроксид натрия (12,0 мас. %) и остальное - вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в образце нефти с содержанием сероводорода 39 ч/млн и содержанием метил- и этилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов).

[00157] Испытание композиции поглотителя было выполнено способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14, за исключением условий перемешивания - в этом Примере 24 перемешивание не проводилось. Дозировка композиции поглотителя составляла 920 г/Т. Тестирование проводилось на двух образцах в двух разных случаях, (А) и (В). Разница между двумя разными случаями (А) и (В) заключалась в температуре обработки. Другие параметры - дозировка и условия смешивания - были идентичны. В случае (А) измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) были проведены через 8 часов (результат: H₂S, менее 0,5 ч/млн; RSH, 34 ч/млн). Температура нефти в этом случае (А) составляла +23 °С. В случае (В) измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) были проведены через 30 часов (результат: H₂S, менее 0,5 ч/млн; RSH, 8 ч/млн). Температура нефти в этом случае (А) составляла +4 °С.

[00158] Результаты Примеров 24 (А) и (В) демонстрируют возможность использования способа очистки настоящего изобретения при пониженных температурах для удаления сероводорода и меркаптанов. Способ моделирует ситуацию обработки в резервуарах временного хранения при пониженных температурах окружающей среды.

[00159] Пример 25: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1-17. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (6,54 мас. %), моноэтаноламин (23,2 мас. %), CuEDTA (комплекс меди (+2) и EDTA) (0,23 мас.

%), гидроксид натрия (3,1 мас. %) и остальное - вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в образце нефти с содержанием сероводорода 39 ч/млн и содержанием метил- и этилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов).

[00160] Испытание композиции поглотителя было выполнено способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14, за исключением условий перемешивания - в этом Примере 25 перемешивание не проводилось. Дозировка композиции поглотителя составляла 3600 г/Т. Измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) в этом примере были проведены через 8 часов (результат: H₂S, менее 0,5 ч/млн; RSH, 28 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +23 °С.

[00161] Результаты Примера 25 по сравнению с результатами Примера 24 (А) показывают, что увеличение доли азотсодержащего поглотителя (амин в этом примере) за пределы предпочтительных молярных пределов не приводит к значительному улучшению качества обработки.

[00162] Пример 26: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1-18. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (25,6 мас. %), моноэтаноламин (6,1 мас. %), CuEDTA (комплекс меди (+2) и EDTA) (0,44 мас. %), гидроксид натрия (12,0 мас. %) и остальное - вода. Эту композицию поглотителя использовали для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в образце нефти с содержанием сероводорода 39 ч/млн и содержанием метил- и этилмеркаптанов (RSH) 398 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов).

[00163] Испытание композиции поглотителя было выполнено способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14, за исключением условий перемешивания - в этом Примере 26 перемешивание не проводилось. Дозировка композиции поглотителя составляла 920 г/Т. Измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) в этом примере были проведены через 8 часов (результат: H₂S, менее 0,5 ч/млн; RSH, 91 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +23 °С.

[00164] Результаты Примера 26 по сравнению с результатами Примера 24 (А) показывают, что уменьшение доли переходного металла в высокой степени окисления ниже предпочтительных пределов ухудшает качество обработки.

[00165] Пример 27: Получение раствора композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному выше в Примерах 1-18, за исключением того, что использовали два азотсодержащих поглотителя (соединения амина): пиперидин и диметилэтаноламин (DMEA). Их добавляли в раствор, как обычно, последовательно после растворения сухих компонентов. Была получена композиция поглотителя, содержащая: нитрит натрия (24,1 мас. %), пиперидин (1,98 мас. %), DMEA (8,3 мас. %), фталоцианиновый оксиванадиевый катализатор (0,56 мас. %), гидроксид натрия (14,0 мас. %) и остальное - вода. Данная композиция поглотителя использовалась для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в вязкодисперсной нефти - фракция N.K. - 180 ° С. Это был дистиллят вязких смолистых продуктов. Содержание сероводорода составляло 10 ч/млн, и содержание метил- и этилмеркаптанов составляло 1250 ч/млн (в комбинации для метил- и этилмеркаптанов). Общее содержание серы составило 1,49 мас. %.

[00166] Фракция без обработки не прошла испытание на медную пластину (класс 3В). Эта фракция обычно характеризуется высоким содержанием общей серы (обычно до 2%) и высоким содержанием олефинов - йодное число обычно составляет до 50 г йода на 100 г продукта. Фракция нестабильна и после обработки способом десульфуризации с использованием кислорода, образуются гелеобразные агломераты. Агломераты являются продуктами поликонденсации оксиранов (эпоксидов), которые образуются в результате окисления ненасыщенных углеводородов кислородом воздуха в присутствии катализаторов десульфуризации. Напротив, очистка способом настоящего изобретения не давала таких нежелательных побочных продуктов агломерации и фракция после такой обработки проходила испытание на коррозию медной полосы (класс 1А). Испытание меди проводилось в соответствии с Standard Test Method for Copper Strip Corrosion by Liquefied

Petroleum (LP) Gases, стандарт ASTM D 1838-91; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, 1991 (Reapproved 2001), p 1.

[00167] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-16. Дозировка композиции поглотителя составляла 2820 г/Т. Измерения содержания сероводорода и содержания метил- и этилмеркаптанов (RSH) в этом примере были проведены через 8 часов (результат: H_2S , менее 0,5 ч/млн; RSH, 19 ч/млн). Температура нефти в этом примере составляла +60 °С.

[00168] Результаты Примера 27 демонстрируют использование смеси азотсодержащих поглотителей - в этом случае амины (пиперидин добавляют в соотношении от 1 моль до 60 моль серы, DMEA добавляют в соотношении от 1 моль до 15 моль серы). Таким образом, молярное соотношение аминов (в комбинации) к сере составляет 1 моль азота амингруппы на 12 моль серы.

[00169]

Таблица 1:

Пр.	С1	С2	С3	С4	С5	С6
1	NaNO ₂ , 3 моль, 24,3%	диэтаноламин, 25 моль, 4,45%	-	NaOH, 8 моль, 5,3%	750 г/Т	Температура t= +35°С Время обработки τ=90 мин Результат = 45 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат менее 0,5 ч/млн
2	NaNO ₂ , 3 моль, 24,3%	моноэтаноламин (МЕА) триазин 25 моль, 3,1%	-	NaOH, 8 моль, 5,3%	750 г/Т	Температура t= +35° С Время обработки τ=90 мин Результат = 37 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат менее 0,5 ч/млн
3	NaNO ₂ , 2 моль, 36,5%	-	-	-	750 г/Т	Температура t= +35° С Время обработки τ=90 мин Результат = 191 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат = 162 ч/млн
4	-	моноэтаноламин (МЕА) триазин 2 моль (на 1 моль азота) 38,63%	-	-	750 г/Т	Температура t= +35° Время обработки τ=90 мин Результат = 211 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат = 197 ч/млн
5	-	-	-	NaOH, 2 моль, 21,2%	750 г/Т	Температура t= +35° Время обработки τ=90 мин Результат = 195 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат = 192 ч/млн

Пр.	C1	C2	C3	C4	C5	C6
6	-	диэтаноламин, 2 моль, 55,64%	-	-	750 г/Т	Температура t= +35° С Время обработки τ=90 мин Результат = 173 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат = 142 ч/млн
7	NaNO ₂ , 3 моль, 24,3%	диэтаноламин, 25 моль, 4,45%	катализатор MEROX, 900 моль, 1%	NaOH, 8 моль, 5,3%	750 г/Т	Температура t= +35° С Время обработки τ=90 мин Результат = 12 ч/млн
						Время обработки τ=120 мин Результат менее 0,5 ч/млн
8	NaNO ₂ , 3 моль, 24,3%	диэтаноламин, 25 моль, 4,45%	катализатор MEROX, 1200 моль, 0,75%	NaOH, 8 моль, 5,3%	750 г/Т	Температура t= +35° С Время обработки τ=90 мин Результат = 44 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат менее 0,5 ч/млн
9	NaNO ₂ , 2 моль, 35,6%	моноэтаноламин, 6 моль, 10,5%	-	-	770 г/Т	Температура t= +40° С Время обработки τ=90 мин Результат = 34 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат = 3 ч/млн
10	NaNO ₂ , 1 моль, 39,0%	моноэтаноламин, 6 моль, 5,25%	-	-	1402 г/Т	Температура t= +40° С Время обработки τ=90 мин Результат = 31 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат менее 2,5 ч/млн

Пр.	C1	C2	C3	C4	C5	C6
11	[Раствор А] NaNO ₂ , 2 моль, 35,5%	[Раствор В] моноэтаноламин, 12 моль, 27,3% триазина моноэтаноламин (МЕА) 12 моль, 32,6%	-	-	Раствор А = 770 г/Т, Раствор В = 148 г/Т	Температура t= +40° С Время обработки τ=90 мин Результат = 28 ч/млн
						Время обработки τ=150 мин Результат менее 1,5 ч/млн
12	NaNO ₂ , 4 моль, 20,8%	PEPA, 7 моль, 13,6%	- CuEDTA (комплекс меди и EDTA), 400 моль, 1,1%	KOH, 15 моль, 4,6%	640 г/Т	Температура t= -5° С Время обработки τ=22 часа Результат = 59 ч/млн
						Время обработки τ=36 часов Результат менее 0,5 ч/млн
13	KNO ₂ , 4 моль, 24,1%	аминоэтилпипер азин, 7 моль, 7,0%	FeEDTA (комплекс железа и EDTA), 300 моль, 1,2%	NaOH, 10 моль, 4,5%	700 г/Т	Температура t= +35° С Время обработки τ=150 мин Результат = 31 ч/млн
						Время обработки τ=240 мин Результат = 2,5 ч/млн
14	KNO ₂ , 4 моль, 24,1%	аминоэтилпипер азин, 49 моль, 1,0%	FeEDTA (комплекс железа и EDTA), 300 моль, 1,2%	NaOH, 10 моль, 4,5%	700 г/Т	Температура t= +35° С Время обработки τ=240 мин Результат = 124 ч/млн
15	NaNO ₂ , 4 моль, 27,4%	аминоэтилэтанол амин, 14 5,9%	MnEDTA (комплекс марганца и EDTA) 400 моль, 0,7%	NaOH, 20 моль, 3,2%	500 г/Т	Температура t= +35° С Время обработки τ=150 мин Результат = 47 ч/млн
						Время обработки τ=240 мин Результат = 12 ч/млн
16	KNO ₂ , 4 моль, 25,0%	этилендиамин 10 моль, 3,6%	катализатор MEROX, 1000 моль, 0,67%	NaOH, 15 моль, 3,13%	670 г/Т	Температура t= +23° С Время обработки τ=240 мин Результат = 38 ч/млн

Пр.	C1	C2	C3	C4	C5	C6
						Время обработки $\tau=300$ Результат = 6 ч/млн
17	KNO ₂ , 4 моль, 25,0%	этилендиамин 10 моль, 3,6%	катализатор MEROX, 1000 моль, 0,67%	NaOH, 15 моль, 3,13%	670 г/Т	Температура $t= +23^{\circ}\text{C}$ Время обработки $\tau=240$ мин Результат = 3 ч/млн
18	KNO ₂ , 4 моль, 25,0%	пиперазин (две вторичные аминогруппы), 4 моль, 12,8%	-	NaOH, 15 моль, 3,13%	670 г/Т	Температура $t= +55^{\circ}\text{C}$ Время обработки $\tau=120$ мин Результат = 2 ч/млн
						Температура $t= +5^{\circ}\text{C}$ Время обработки $\tau=20$ часов Результат = 2 ч/млн
						Температура $t= -5^{\circ}\text{C}$ Время обработки $\tau=32$ часов Результат = 4 ч/млн
19	NaNO ₂ , 4 моль, 15,4%	пиперидин, 20 моль, 3,9%	FeEDTA (комплекс железа и EDTA), 300 моль, 1,13%	NaOH, 5 моль, 7,34%	1500 г/Т	Температура $t= +42^{\circ}\text{C}$ Время обработки $\tau=6$ часов Результат: H ₂ S $\leq 0,5$ ч/млн, RSH = 24 ч/млн
20	NaNO ₂ , 2 моль, 30,7%	пиперидин, 20 моль, 3,9%	Мерох 1000 моль, 0,8%	NaOH, 5 моль, 7,34%	1500 г/Т	Температура $t= +75^{\circ}\text{C}$ Время обработки $\tau=180$ мин Результат: H ₂ S $\leq 0,5$ ч/млн, RSH = 9 ч/млн
21	NaNO ₂ , 4 моль, 15,4%	пиперидин, 20 моль, 3,9%	FeSO ₄ (сульфат железа), 300 моль, 0,47%	NaOH, 5 моль, 7,34%	1500 г/Т	Температура $t= +42^{\circ}\text{C}$ Время обработки $\tau=6$ часов Результат: H ₂ S $\leq 0,5$ ч/млн, RSH = 53 ч/млн

Пр.	C1	C2	C3	C4	C5	C6
22	NaNO ₂ , 3 моль, 20,5%	метилдиэтанола мин, 10 моль, 10,8%	Мерох 1000 моль, 0,8%	NaOH, 5 моль, 7,34%	1500 г/Т	Температура t= +51° С Время обработки τ=5 часов Результат: H ₂ S ≤ 0,5 ч/млн, RSH = 31 ч/млн
23	NaNO ₂ , 3 моль, 20,5%	диметилэтанол- амин, 10 моль, 8,1%	Мерох 1000 моль, 0,8%	NaOH, 4 моль, 9,2%	1500 г/Т	Температура t= +51° С Время обработки τ=5 часов Результат: H ₂ S ≤ 0,5 ч/млн, RSH = 19 ч/млн
24	NaNO ₂ , 4 моль, 25,6%	моноэтаноламин, 15 моль, 6,1%	CuEDTA (комплекс меди и EDTA), 600 моль, 0,87%	NaOH, 5 моль, 12%	920 г/Т	(А) Температура t= +23° С Время обработки τ=8 часов Результат: H ₂ S ≤ 0,5 ч/млн, RSH = 34 ч/млн (В) температура t= +4° С Время обработки τ=30 часов Результат: H ₂ S ≤ 0,5 ч/млн, RSH = 8 ч/млн
25	NaNO ₂ , 4 моль, 6,54%	моноэтаноламин, 1 моль, 23,2%	CuEDTA (комплекс меди и EDTA), 600 моль, 0,23%	NaOH, 5 моль, 3,1%	3600 г/Т	Температура t= +23° С Время обработки τ=8 часов Результат: H ₂ S ≤ 0,5 ч/млн, RSH = 28 ч/млн

Пр.	C1	C2	C3	C4	C5	C6
26	NaNO ₂ , 4 моль, 25,6%	моноэтаноламин, 15 моль, 6,1%	CuEDTA (комплекс меди и EDTA), 1200 моль, 0,44%	NaOH, 5 моль, 12%	920 г/Т	Температура t= +23° С Время обработки τ=8 часов Результат: H ₂ S ≤ 0,5 ч/млн, RSH = 91 ч/млн
27	NaNO ₂ , 4 моль, 24,1%	пиперидин, 60 моль, 1,98%, DMEA 15 моль, 8,3%	Оксаванадий фталоцианин 500 моль, 0,56%	NaOH 4 моль 390 г, 14,0%	2820 г/Т	Температура t= +60° С Время обработки τ=8 часов Результат: H ₂ S ≤ 0,5 ч/млн, RSH = 19 ч/млн

[00170] Пример 28: В этом примере раствор состава поглотителя из Примера 27 использовали для удаления сероводорода и меркаптанов из попутного нефтяного газа для удовлетворения требований российского стандарта СТО Газпром 089-2010 для магистрального трубопровода (которым является сероводород до 0,007 г/м³ и меркаптаны до 0,016 г/м³). Использовали стеклянный упаковочный абсорбер диаметром 20 мм и высотой 500 мм и в него наливали 40 мл раствора композиции поглотителя из Примера 27. Поглотитель был заполнен стеклянными кольцами Рашига размером 5x5x1 мм. После этого при комнатной температуре и атмосферном давлении через поглотитель пропускали метан, содержащий 0,62 г/м³ сероводорода и 1,2 г/м³ метилмеркаптана, с объемной скоростью 40 м³/ч. Исходный газ и продувочный газ в верхней части анализировали на содержание сероводорода и метилмеркаптана методом хроматографии российского стандарта ГОСТ Р 53367-2009. Пробу газа отбирали через 1 час и через 10 часов. Содержание сероводорода и меркаптанов в газе на выходе из поглотителя составляло следовые количества. Никакого вспенивания композиции поглотителя или образования твердых продуктов реакции не наблюдалось. Таким образом, композиция поглотителя подходит для удаления как жидких, так и газообразных углеводородов.

[00171] Пример 29: В этом примере раствор композиции поглотителя из Примера 3 использовали для удаления сероводорода и меркаптанов из попутного нефтяного газа. Условия выполнения этого примера были аналогичны условиям Примера 28, рассмотренным выше, и снова использовали 40 мл раствора композиции поглотителя. Пробу газа отбирали через 1 час и через 10 часов. Через 1 час в газе на выходе из абсорбера содержание сероводорода отсутствовало, а содержание метилмеркаптана составляло 1,02 г/м³. Через 10 часов в газе на выходе из абсорбера содержание сероводорода составляло 0,01 г/м³, и содержание метилмеркаптана составляло 1,14 г/м³. Таким образом, в данном примере отработанный газ не соответствовал требованиям российского стандарта СТО Газпром 089-2010.

[00172] Таким образом, результаты Примеров 28 и 29 демонстрируют возможность использования композиции поглотителя и способа настоящего изобретения для очистки в газообразных средах.

[00173] Пример 30: В этом примере раствор композиции поглотителя из Примера 17 использовали для удаления сероводорода из топочного топлива - смеси тяжелого газойля с газом каталитического крекинга (75%) и дизельной фракции (25%) - с содержанием сероводорода 27 ч/млн. Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14. Дозировка композиции поглотителя составляла 130 г/Т. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 2 часа по российскому стандарту ГОСТ Р 53716-2009 (IP 399/94), и результат составил менее 0,5 ч/млн H₂S. Температура сырья в этом примере составляла +60 °С.

[00174] Пример 31: В этом примере раствор композиции поглотителя из Примера 27 использовали для удаления сероводорода из модельного топлива - гидроочищенной керосиновой фракции - компонента зимнего дизельного топлива с искусственно введенным сероводородом. Содержание сероводорода в керосиновой фракции составило 1742 ч/млн. Содержание остаточной общей серы в форме тиофена перед добавлением сероводорода в гидроочищенный керосин составляло 7 ч/млн. Для добавления сероводорода к гидроочищенной фракции был использован известный способ барботирования газообразного

сероводорода через слой керосина. Таким образом, общее содержание серы в керосине вместе с сероводородом составило 1749 ч/млн. Измерение сероводорода проводили по стандартной методике хроматографии по российскому стандарту ГОСТ 33690-2015, а измерение общей серы - по стандартной методике по российскому стандарту ГОСТ Р 51947-2002 (ASTM D 4294-98) на инструменте «SPEKTROSCAN –SUL».

[00175] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14. Дозировка композиции поглотителя составляла 5440 г/Т. Измерение содержания сероводорода в этом примере было проведено через 3 часа (результат составил менее 0,5 ч/млн H_2S). Температура сырья в этом примере составляла +23 °С.

[00176] После обработки, чтобы вымыть керосин от остаточных частиц отработавшего поглотителя, в колбу, содержащую 96 г керосина, налили 10,7 мл дистиллированной воды, и ее перемешивали в смесителе в течение 10 минут, после чего водную фазу отделяли от углеводородной фазы с помощью делительной воронки. В результате получали прозрачный раствор с характерной желтой окраской и без видимых твердых частиц. Этот водный раствор анализировали на присутствие сульфид-ионов SH^{1-} и S^{2-} сначала превращая их в органический 1-пентантиол и диамилсульфид, соответственно, посредством реакций с 1-бромпентаном (0,5 часа, 60-70 °С) с последующим хроматографическим анализом этих двух органических соединений серы. По данным хроматографии образовалась группа диорганилполисульфидов. Однако 1-пентантиол и диамилсульфид не обнаружены, что указывает на то, что водная фаза не содержит ионов SH^{1-} и S^{2-} .

[00177] Анализ углеводородной фазы на общее содержание серы показал 7 ч/млн. Таким образом, все серосодержащие соединения, первоначально присутствовавшие в керосине, были удалены в водную фазу композиции поглотителя, где H_2S был преобразован в другие формы серы и больше не существует в виде сульфид-ионов. Другими словами, керосин после обработки композицией поглотителя настоящего изобретения не был загрязнен серосодержащими продуктами реакции, которые были переведены в водную фазу без рекомбинантного сероводорода.

[00178] Результаты Примера 31 показывают, что продукты реакции композиции поглотителя настоящего изобретения и сероводород образуют водорастворимые соединения, которые не загрязняют сырье и легко удаляются из зоны реакции вместе с пластовой водой (нефтедобывающая вода).

[00179] Пример 32: В этом примере раствор композиции поглотителя из Примера 27 использовали для удаления меркаптанов из модельного топлива - гидроочищенной керосиновой фракции - компонента зимнего дизельного топлива с искусственно введенным амилмеркаптаном (пентантиолом). Содержание амилмеркаптана в керосиновой фракции составило 1700 ч/млн. Как и в Примере 31 выше, содержание остаточной общей серы в форме тиофенов до добавления сероводорода в гидроочищенном керосине составляло 7 ч/млн. Таким образом, общее содержание серы в керосине вместе с сероводородом составило 1707 ч/млн. Измерение сероводорода проводили по стандартной методике потенциометрии по российскому стандарту ГОСТ Р 52030-2003 (ASTM D 3227-99), а измерение общей серы - по стандартной методике по российскому стандарту ГОСТ Р 51947-2002 (ASTM D 4294-98) на инструменте «SPEKTROSCAN –SUL».

[00180] Испытание композиции поглотителя проводили способом, аналогичным описанному в Примерах 1-14. Дозировка композиции поглотителя составляла 5400 г/Т. Измерение содержания меркаптанов в этом примере проводили через 5 часов (в результате меркаптаны отсутствовали). Температура сырья в этом примере составляла +65 °С.

[00181] Как и в Примере 31 выше, после обработки в колбу, содержащей 96 г керосина, выливали 10,7 мл дистиллированной воды, и ее перемешивали в смесителе в течение 10 минут, после чего водную фазу отделяли от углеводородной фазы, используя разделительную воронку. Сульфид-ионы (SH^{1-} и S^{2-}) в водной фазе анализировали с использованием того же протокола, который описан выше в Примере 31, и было обнаружено, что они отсутствуют.

[00182] Между тем, измерение общего содержания серы в очищенном керосине на приборе «SPEKTROSCAN-SUL» показало 1707 ч/млн. Исследование серной органики в обработанном керосине с помощью хроматографии показало новый пик диамилдисульфида. Таким образом,

реакция нейтрализации меркаптанов, как описано в этом примере, происходит с образованием органических дисульфидов, не растворимых в воде, как в процессах типа десульфуризации.

[00183] Результаты Примера 32 показывают, что продукты реакции композиции поглотителя настоящего изобретения и меркаптаны образуют нерастворимые в воде органические дисульфиды. Таким образом, реакция нейтрализации меркаптанов способом настоящего изобретения происходит с образованием органических дисульфидов, *т.е.*, того же результата, что и процессы десульфуризации меркаптанов (*т.е.* десульфуризация Meгох).

[00184] Существуют дополнительные варианты реализации композиции поглотителя настоящего изобретения для удаления сероводорода и меркаптанов в любых углеводородных средах, включая газообразную углеводородную среду. Например, четыре дополнительных варианта реализации водного раствора композиции поглотителя настоящего изобретения для использования при удалении сероводорода и меркаптанов в любых углеводородных средах, включая газообразную углеводородную среду, включают следующие компоненты, перечисленные ниже в Таблице 2. Эти дополнительные варианты реализации могут быть получены способом, аналогичным способам получения, как описано выше в предыдущих примерах.

Таблица 2:

Вариант реализации изобретения:	метилдиэтанолламин (MDEA) (мас. %)	триэтанолламин (TEA) (мас. %)	нитрит (мас. %)	гидроксид калия (мас. %)
1	7%	2%	20% (нитрит натрия)	6%
2	7%	2%	20% (нитрит калия)	6%
3	7%	2%	18% (нитрит натрия)	8%
4	7%	2%	18% (нитрит калия)	10%

[00185] Дополнительные варианты реализации водного раствора композиции поглотителя для использования при удалении сероводорода и

меркаптанов в любых углеводородных средах, включая газообразную углеводородную среду, включают относительные количества четырех вариантов реализации, перечисленных выше, но с различными отдельными компонентами. То есть, альтернативный органический азотсодержащий поглотитель(и) может быть замещен перечисленным выше MDEA и/или TEA, альтернативный нитрит щелочного металла может быть замещен перечисленным выше нитритом натрия или калия, и альтернативное неорганическое основание может быть замещено гидроксидом калия, перечисленным выше.

[00186] Примеры 33-38

[00187] Существуют также дополнительные варианты реализации композиции поглотителя настоящего изобретения, которые особенно подходят для удаления сероводорода и меркаптанов в газообразных углеводородных средах. Например, шесть предпочтительных вариантов реализации водного раствора композиции поглотителя настоящего изобретения, особенно для использования при удалении сероводорода и меркаптанов в газообразных углеводородных средах, включают компоненты, описанные ниже в Примерах 33-38 и перечисленные ниже в Таблице 3.

[00188] Пример 33

[00189] В 2-литровый пластиковый стакан, снабженный верхней механической мешалкой, добавляли нитрит натрия (200 г) и гранулы гидроксида натрия (20 г), а затем 600 мл деионизированной воды. Смесь перемешивали до тех пор, пока все твердые вещества не растворились. Затем к раствору добавляли *N*-метилдиэтаноламин (70 г) и триэтаноламин (20 г) в воде (90 мл) и полученную смесь перемешивали до получения гомогенного раствора. Полученный светло-желтый водный раствор поглотителя (1000 г) содержит 7% (мас.) *N*-метилдиэтанолamina, 2% (мас.) триэтанолamina, 20% нитрита натрия и 2% гидроксида натрия.

[00190] Пример 34

[00191] В 2-литровый пластиковый стакан, снабженный верхней механической мешалкой, добавляли нитрит натрия (180 г) и пеллеты

гидроксида натрия (40 г), а затем 600 мл деионизированной воды. Смесь перемешивали до тех пор, пока все твердые вещества не растворились. Затем к раствору добавляли *N*-метилдиэтаноламин (70 г) и триэтаноламин (20 г) в воде (90 мл) и полученную смесь перемешивали до получения гомогенного раствора. Полученный светло-желтый водный раствор поглотителя (1000 г) содержит 7% (мас.) *N*-метилдиэтанолamina, 2% (мас.) триэтанолamina, 18% нитрита натрия и 4% гидроксида натрия.

[00192] Пример 35

[00193] В 2-литровый пластиковый стакан, снабженный верхней механической мешалкой, добавляли нитрит натрия (160 г) и пеллеты гидроксида натрия (20 г), а затем 600 мл деионизированной воды. Смесь перемешивали до тех пор, пока все твердые вещества не растворились. Затем к раствору добавляли *N*-метилдиэтаноламин (120 г) и триэтаноламин (20 г) в воде (80 мл) и полученную смесь перемешивали до получения гомогенного раствора. Полученный светло-желтый водный раствор поглотителя (1000 г) содержит 12% (мас.) *N*-метилдиэтанолamina, 2% (мас.) триэтанолamina, 16% нитрита натрия и 2% гидроксида натрия.

[00194] Пример 36

[00195] В 2-литровый пластиковый стакан, снабженный верхней механической мешалкой, добавляли нитрит натрия (140 г) и пеллеты гидроксида натрия (60 г), а затем 600 мл деионизированной воды. Смесь перемешивали до тех пор, пока все твердые вещества не растворились. Затем к раствору добавляли *N*-метилдиэтаноламин (10 г) и триэтаноламин (120 г) в воде (70 мл) и полученную смесь перемешивали до получения гомогенного раствора. Полученный светло-желтый водный раствор поглотителя (1000 г) содержит 1% (мас.) *N*-метилдиэтанолamina, 12% (мас.) триэтанолamina, 14% нитрита натрия и 6% гидроксида натрия.

[00196] Пример 37

[00197] В 2-литровый пластиковый стакан, снабженный верхней механической мешалкой, добавляли нитрит натрия (160 г), а затем 580 мл деионизированной воды. Смесь перемешивали до тех пор, пока все твердые

вещества не растворились. Затем к раствору добавляли *N*-метилдиэтаноламин (200 г) и триэтаноламин (10 г) в воде (50 мл) и полученную смесь перемешивали до получения гомогенного раствора. Полученный светло-желтый водный раствор поглотителя (1000 г) содержит 20% (мас.) *N*-метилдиэтанолamina, 1% (мас.) триэтанолamina и 16% нитрита натрия.

[00198] Пример 38

[00199] В 2-литровый пластиковый стакан, снабженный верхней механической мешалкой, добавляли нитрит натрия (180 г) и пеллеты гидроксида калия (44 г), а затем 600 мл деионизированной воды. Смесь перемешивали до тех пор, пока все твердые вещества не растворились. Затем к раствору добавляли *N*-метилдиэтаноламин (70 г) и триэтаноламин (20 г) в воде (86 мл) и полученную смесь перемешивали до получения гомогенного раствора. Полученный светло-желтый водный раствор поглотителя (1000 г) содержит 7% (мас.) *N*-метилдиэтанолamina, 2% (мас.) триэтанолamina, 18% нитрита натрия и 4% гидроксида калия.

Таблица 3

Примеры №	MDEA (мас. %)	TEA (мас. %)	Нитрит натрия (мас. %)	Гидроксид натрия (мас. %)	Гидроксид калия (мас. %)
Пр.33	7%	2%	20%	2%	
Пр.34	7%	2%	18%	4%	
Пр.35	12%	2%	16%	2%	
Пр.36	1%	12%	14%	6%	
Пр.37	20%	1%	16%		
Пр.38	7%	2%	18%		4%
А	28%	2%	20%	2%	
В	0%	4%	35%	0,5%	

[00200] Дополнительные варианты реализации водного раствора композиции поглотителя для использования при удалении сероводорода и меркаптанов в газообразных углеводородных средах включают относительные количества шести предпочтительных вариантов реализации, перечисленных

выше, но с различными отдельными компонентами. То есть альтернативный органический азотсодержащий поглотитель(и) может быть замещен перечисленным выше MDEA и/или TEA, альтернативный нитрит щелочного металла может быть замещен перечисленным выше нитритом натрия, и альтернативное неорганическое основание может быть замещено гидроксидом натрия, перечисленным выше.

[00201] Пример 39

[00202] Испытания загрузки Пр.34 и 1,3,5- триазин-1,3,5(2Н,4Н,6Н)- триэтанол (триазин MEA) для H₂S с CO₂ и без него

[00203] Способность поглощения H₂S поглотителем испытывали в устройстве, известном как «колпачковая колонна», изготовленном из стеклянной колонны с внутренним диаметром 1,5 дюйма и высотой 8 дюймов. Исходный газ, состоящий из 10% H₂S и 90% N₂, непрерывно барботировали из нижней части башни, которая была заполнена известным количеством испытуемого поглотителя, и выходной газ из верхней части башни анализировали с использованием газового хроматографа на содержание H₂S. Объемное количество потребляемого H₂S рассчитывали путем умножения разницы концентраций H₂S между газами на входе и выходе и расходом газа во времени. Чтобы проверить влияние CO₂, который часто присутствует в природных газах, использовали исходный газ, содержащий 2% CO₂, 10% H₂S и 90% N₂.

[00204] Профили прорыва Пр.34 и триазина MEA изображены на Фиг. 1 и 2. Загрузка поглотителей рассчитывается с использованием следующего уравнения, и результаты суммированы в Таблице 4:

[00205] Загрузка серы:

$$(\text{грамм серы/кг раствора поглотителя}) = (D * F * T * 32,065) / W$$

Где

D = разница концентрации H₂S между входом и выходом (моль/л)

F = расход газа (л/ч)

T = время достижения точки прорыва (ч)

W = вес испытуемого поглотителя (кг)

Молекулярная масса серы (S) = 32,065 (г/моль)

Таблица 4. Загрузка с и без CO_2 (гS/кг растворителя)

Поглотитель	Без CO_2	С CO_2
Пр.33	1293	
Пр.34	1383	1042
Пр.35	1050	
Пр.37	1121	
Пр.38		1030
триазина MEA (50%)	688	525

[00206] В тестах на загрузочную или поглощающую способность H_2S (Таблица 4) составы, описанные в данном документе, превосходят промышленный стандарт MEA триазин при тестировании с присутствием или без CO_2 . Например, в непосредственных испытаниях в составе 34 смещена загрузочная способность 1383 г серы на кг растворителя, что примерно в 2 раза больше, чем у MEA триазина (688 гS/кг растворителя). Подобным образом, состав Примера 34 способен поглощать вдвое больше H_2S по сравнению с MEA триазином в присутствии CO_2 (1042 гS/кг растворителя и 525 гS/кг растворителя соответственно).

[00207] В варианте реализации настоящего изобретения водный раствор, как описано в любом из вышеупомянутых вариантов реализации способа настоящего изобретения, используют в дозировке в диапазоне от 500 до 2820 грамм (г) на метрическую тонну (T) обрабатываемого негазообразного углеводородного сырья, предпочтительно в интервале от 750 до 1500 г/ T обрабатываемого негазообразного углеводородного сырья.

[00208] Водные растворы, описанные в каждом из приведенных выше вариантов реализации настоящего изобретения, могут содержать перечисленные компоненты (*то есть*, по меньшей мере один нитрит щелочного металла, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель и (необязательно), по меньшей мере, одно неорганическое основание) в указанных количествах и/или соотношениях. Водные растворы, описанные в каждом из приведенных выше вариантов реализации настоящего изобретения, могут состоять по сути из перечисленных компонентов (*то есть*, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и (необязательно), по меньшей мере, одного неорганического основания) в указанных количествах и/или соотношениях (помимо воды). Водные растворы, описанные в каждом из приведенных выше вариантах реализации настоящего изобретения, могут состоять из перечисленных компонентов (*то есть*, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и (необязательно), по меньшей мере, одного неорганического основания) в указанных количествах и/или соотношениях (помимо воды).

[00209] В варианте реализации настоящего изобретения водный раствор, как описано в любом из приведенных выше вариантах реализации настоящего изобретения, не содержит полисульфид.

[00210] Приведенные выше примеры и описание следует рассматривать как иллюстрацию, а не как ограничение. Понятно, что многочисленные вариации и комбинации признаков, изложенных выше, могут использоваться без отклонения от настоящего изобретения, как изложено в формуле изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию, причем способ включает:
приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, содержащим, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водный раствор содержит от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водный раствор содержит от 14 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.
4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит, по меньшей мере, одно неорганическое основание.
5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что водный раствор содержит от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0 до 15 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.
6. Способ по п. 4, отличающийся тем, что водный раствор содержит от 15,4 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0,5 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

7. Способ по любому из пп. 1, 2, 4 или 5, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой газ.
8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой газ; и
где водный раствор содержит от 14 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 4 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.
9. Способ по п. 4, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой газ; и
где водный раствор содержит от 14 до 35 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 4 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0,5 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.
10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой газ; и
где водный раствор содержит от 10 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 5 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0 до 10 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.
11. Способ по п. 4, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой газ; и
где водный раствор содержит от 14 до 20 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 8 до 22 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 2 до 8 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.
12. Способ по любому из пп. 1, 2, 4 или 5, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой жидкость.

13. Способ по п. 1, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой жидкость; и

где водный раствор содержит от 15,4 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 23,2 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

14. Способ по п. 4, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой жидкость; и

где водный раствор содержит от 15,4 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1 до 23,2 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 3,13 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

15. Способ по любому из пп. 1-14, отличающийся тем, что, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла представляет собой нитрит натрия, нитрит калия или их комбинацию.

16. Способ по любому из пп. 1-15, отличающийся тем, что, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель представляет собой моноэтаноламин (MEA); MEA триазин; диэтаноламин (DEA); N-метилдиэтаноламин (MDEA); диизопропиламин; дигликольамин (DGA); триэтаноламин (TEA); алкиленполиамин; продукт реакции алкиленполиамин/формальдегид; продукт реакции этилендиамина с формальдегидом; продукт реакции N-бутиламина с формальдегидом; монометиламин (MMA); моноэтиламин; диметиламин; дипропиламин; триметиламин; триэтиламин; трипропиламин; монометанолмин; диметаноламин; триметаноламин; моноизопропаноламин; дипропаноламин; трипропаноламин; N-метилэтаноламин; диметилэтаноламин; метилдиэтаноламин; диметиламиноэтанол; диамин; морфолин; N-метилморфолин; пирролидон; пиперазин; N,N-диметилпиперазин; пиперидин; N-метилпиперидин; пиперидон; алкилпиридин; аминометилциклопентиламин; 1-2 циклогександиамин; или их комбинацию.

17. Способ по любому из пп. 1-16, отличающийся тем, что, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель содержит аминоспирт.
18. Способ по любому из пп. 1-17, отличающийся тем, что, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель содержит диалкоголь амин, триалкоголь амин или их комбинацию.
19. Способ по любому из пп. 1-18, отличающийся тем, что по меньшей мере один органический азотсодержащий поглотитель выбран из группы, состоящей из диэтанолamina (DEA); N-метилдиэтанолamina (MDEA); триэтанолamina (TEA); диметанолamina; триметнолamina; дипропанолamina; трипропанолamina; и их комбинаций.
20. Способ по любому из пп. 1-19, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одно неорганическое основание представляет собой гидроксид щелочного металла.
21. Способ по любому из пп. 1-20, отличающийся тем, что контактирование проводят в присутствии соединения, содержащего переходный металл в высокой степени окисления.
22. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что углеводородная среда представляет собой нефть, газ, эмульсию вода/нефть, смесь эмульсии вода/нефть и газа, остаточное топливо, прямогонную фракцию и дистиллят вторичной переработки, низкомолекулярный углеводород, ароматический растворитель или смесь газов.
23. Способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в углеводородной среде, где серосодержащее соединение представляет собой сероводород, меркаптан или их комбинацию, причем способ включает:
приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и водным раствором, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя;

где, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла присутствует в относительном количестве 1 моль нитрита щелочного металла на 2-4 моля серы в серосодержащем соединении и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель присутствует в относительном количестве 1 моль азота в органическом азотсодержащем поглотителе на 2-20 молей серы в серосодержащем соединении; и

где углеводородная среда представляет собой жидкость.

24. Способ по п. 23, дополнительно включающий:

приведение в контакт углеводородной среды с водным раствором, по меньшей мере, одного неорганического основания;

где, по меньшей мере, одно неорганическое основание присутствует в относительном количестве 1 моль неорганического основания на 2-20 молей серы в серосодержащем соединении.

25. Способ по п. 23, отличающийся тем, что один водный раствор содержит водный раствор, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и водный раствор, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

26. Способ по п. 24, отличающийся тем, что один водный раствор содержит водный раствор, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, водный раствор, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и водный раствор, по меньшей мере, одного неорганического основания.

27. Композиция поглотителя, содержащая:

водный раствор, содержащий, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла и, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель.

28. Композиция поглотителя по п. 27, отличающаяся тем, что водный раствор содержит от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

29. Композиция поглотителя по п. 27, отличающаяся тем, что водный раствор содержит от 14 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 3,1 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя.

30. Композиция поглотителя по п. 27, отличающаяся тем, что водный раствор дополнительно содержит, по меньшей мере, одно неорганическое основание.

31. Композиция поглотителя по п. 30, отличающаяся тем, что водный раствор содержит от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла и от 1 до 40 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от более 0 до 15 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

32. Композиция поглотителя по п. 30, отличающаяся тем, что водный раствор содержит от 14 до 35,6 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 3,1 до 30 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0,5 до 14 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

33. Композиция поглотителя по п. 27, отличающаяся тем, что водный раствор содержит от 10 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 5 до 25 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 0 до 10 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

34. Композиция поглотителя по п. 30, отличающаяся тем, что водный раствор содержит от 14 до 20 мас. %, по меньшей мере, одного нитрита щелочного металла, от 8 до 22 мас. %, по меньшей мере, одного органического азотсодержащего поглотителя и от 2 до 8 мас. %, по меньшей мере, одного неорганического основания.

35. Композиция поглотителя по любому из пп. 27-34, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, один нитрит щелочного металла представляет собой нитрит натрия, нитрит калия или их комбинацию.

36. Композиция поглотителя по любому из пп. 27-35, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель представляет собой моноэтаноламин (MEA); MEA триазин; диэтаноламин (DEA); N-метилдиэтаноламин (MDEA); диизопропиламин; дигликольамин (DGA); триэтаноламин (TEA); алкиленполиамин; продукт реакции алкиленполиамин/формальдегид; продукт реакции этилендиамина с формальдегидом; продукт реакции N-бутиламина с формальдегидом; монометиламин (MMA); моноэтиламин; диметиламин; дипропиламин; триметиламин; триэтиламин; трипропиламин; монометанолмин; диметаноламин; триметаноламин; моноизопропаноламин; дипропаноламин; трипропаноламин; N-метилэтанолламин; диметилэтанолламин; метилдиэтанолламин; диметиламиноэтанол; диамин; морфолин; N-метилморфолин; пирролидон; пиперазин; N,N-диметилпиперазин; пиперидин; N-метилпиперидин; пиперидон; алкилпиридин; аминометилциклопентиламин; 1-2 циклогександиамин; или их комбинацию.

37. Композиция поглотителя по любому из пп. 27-36, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель содержит аминоспирт.

38. Композиция поглотителя по любому из пп. 27-36, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель содержит диалкоголь амин, триалкоголь амин или их комбинацию.

39. Композиция поглотителя по любому из пп. 27-38, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, один органический азотсодержащий поглотитель выбран из группы, состоящей из диэтаноламина (DEA); N-метилдиэтанолламина (MDEA);

триэтанолamina (TEA); диметанолamina; триметнолamina; дипропанолamina; трипропанолamina; и их комбинаций.

40. Композиция поглотителя по любому из пп. 27-39, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, одно неорганическое основание представляет собой гидроксид щелочного металла.

Композиция и способ удаления сероводорода и меркаптанов

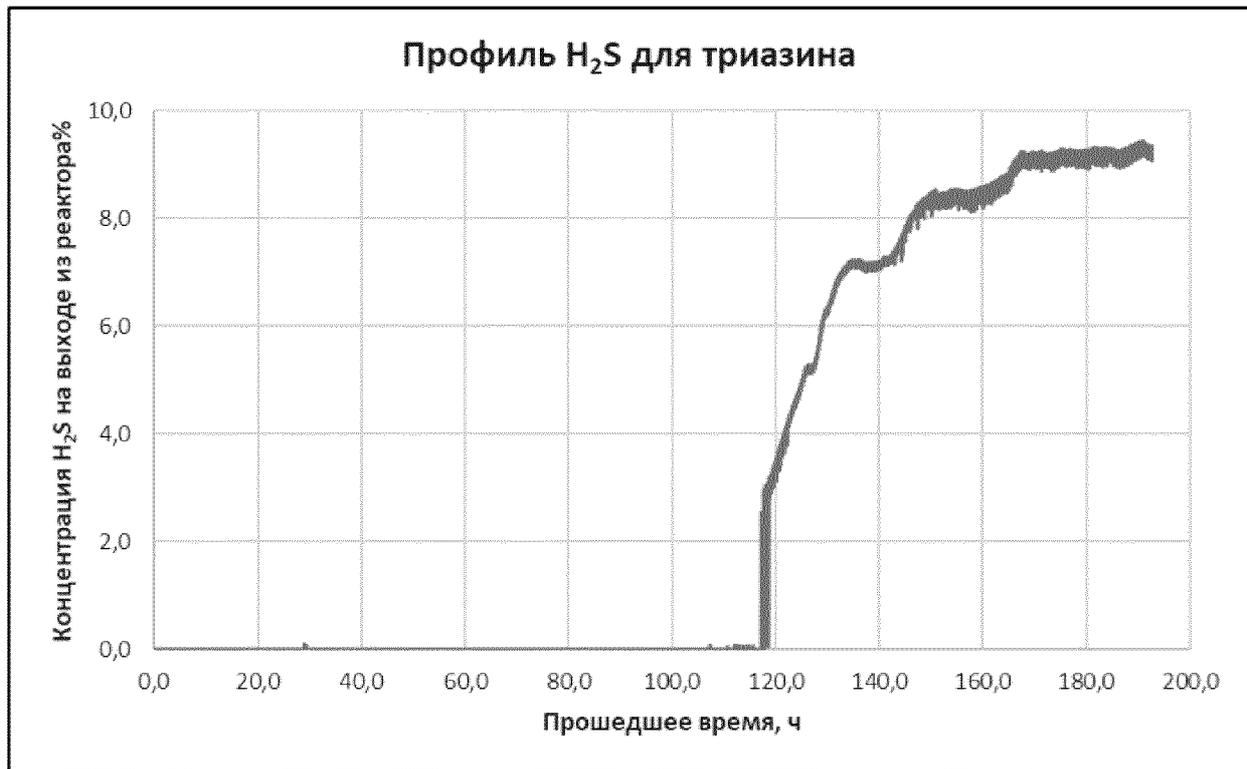
1/2



Фиг. 1

Композиция и способ удаления сероводорода и меркаптанов

2/2



Фиг. 2