

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091782** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.11.10

(22) Дата подачи заявки
2019.02.20

(51) Int. Cl. *B01D 17/00* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
C10G 29/24 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

(31) 2018-035746

(32) 2018.02.28

(33) JP

(86) PCT/JP2019/006305

(87) WO 2019/167752 2019.09.06

(71) Заявитель:
КУРАРЕЙ КО., ЛТД. (JP)

(72) Изобретатель:

Минамото Наоя, Саито Юусуке,
Цуруга Такуо (JP)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Предложена композиция для удаления серосодержащего соединения, содержащегося по меньшей мере в одном из жидкости и газа, причем серосодержащее соединение является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из сероводорода и соединения, содержащего -SH-группу, причем композиция содержит альдегид и амин, чья конъюгированная кислота имеет значение рКа 11,3 или выше в воде при 25°C.

A1

202091782

202091782

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-561613EA/052

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Область техники, к которой относится изобретение

[0001]

Настоящее изобретение относится к композиции для удаления серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа.

Уровень техники

[0002]

Углеводороды в ископаемом топливе, очищенные нефтепродукты и тому подобное, такие как природный газ, сжиженный природный газ, высокосернистый газ, сырая нефть, нефтя, тяжелая ароматическая нефтя, бензин, керосин, дизельное топливо, легкое масло, тяжелое масло, суспензия FCC, асфальт, конденсат нефтяных месторождений, часто содержат серосодержащие соединения, такие как сероводород и различные соединения, содержащие -SH-группу (обычно различные меркаптаны).

[0003]

Среди них токсичность сероводорода хорошо известна, и в промышленности, имеющей дело с ископаемым топливом и очищенными нефтепродуктами, значительные затраты и усилия направлены на снижение содержания сероводорода до безопасного уровня. Например, для трубопроводного газа требуется содержание сероводорода не более 4 ч/млн по массе в качестве обычного нормативного значения.

[0004]

Сероводород и различные соединения, содержащие -SH-группу, имеют тенденцию к утечке в атмосферу из-за своей летучести. Вследствие этого, неприятные запахи соединений часто представляют проблему в местах хранения углеводородов и вокруг них, а также в трубопроводах и системах транспортировки углеводородов. Кроме того, сероводород и различные соединения, содержащие -SH-группы, могут существовать в воде сточных вод или тому подобном, и неприятные запахи оттуда также часто являются проблематичными.

[0005]

Для решения таких проблем из-за серосодержащих соединений, как описанные выше, патентные документы 1 и 2 предлагают способы удаления сероводорода с использованием акролеина и тому подобного. Однако эти способы также недостаточны с точки зрения эффективности удаления серосодержащего соединения, такого как сероводород, и нуждаются в дальнейшем усовершенствовании.

Перечень ссылок

Патентные документы

[0006]

[Патентный документ 1] патент US 4680127

[Патентный документ 2] патент US 3459852

Сущность изобретенияТехническая задача

[0007]

Задачей настоящего изобретения является предложить композицию с превосходной эффективностью удаления серосодержащего соединения (по меньшей мере соединения, выбранного из группы, состоящей из сероводорода и соединения, содержащего -SH-группу, то же самое применяется и в дальнейшем в этом документе), содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа.

Решение задачи

[0008]

В результате интенсивных и обширных исследований авторы настоящего изобретения обнаружили, что эффективность удаления серосодержащего соединения, содержащегося по меньшей мере в одном из жидкости и газа, повышается по сравнению со случаем использования одного только альдегида при использовании альдегида в сочетании с амином, чья конъюгированная кислота имеет значение pKa 11,3 или выше в воде при 25°C, что позволило осуществить настоящее изобретение.

[0009]

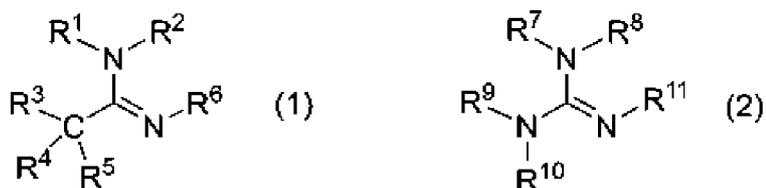
В частности, положения сущности настоящего изобретения являются следующими.

[1] Композиция для удаления серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа,

причем серосодержащее соединение является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из сероводорода и соединения, содержащего -SH-группу,

причем композиция содержит альдегид и амин, чья конъюгированная кислота имеет значение pKa 11,3 или выше в воде при 25°C.

[2] Композиция в соответствии с вышеуказанным [1], в которой амин содержит по меньшей мере одно из соединения, представленного общей формулой (1), и соединения, представленного общей формулой (2):



при этом каждый из R¹-R¹¹ независимо представляет собой атом водорода или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, при условии, что R¹, R², R⁷ и R⁸ могут быть связаны с R³, R⁶, R⁹ и R¹¹, соответственно, с образованием алкиленовой группы, имеющей от 2 до 6 атомов углерода.

[3] Композиция в соответствии с вышеуказанным [2], в которой соединение, представленное общей формулой (1), является по меньшей мере одним из 1,8-диазабицикло[5.4.0]-7-ундецена (DBU) и 1,5-диазабицикло[4.3.0]-5-нонена (DBN).

[4] Композиция в соответствии с вышеуказанным [2], в которой соединение,

представленное общей формулой (2), является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из гуанидина, 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (TMG), 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена (TBD) и 7-метил-1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена (MTBD).

[5] Композиция в соответствии с любым из вышеуказанных [1] - [4], в которой альдегид представляет собой α,β -ненасыщенный альдегид.

[6] Композиция в соответствии с вышеуказанным [5], в которой α,β -ненасыщенный альдегид является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из акролеина, сенециальдегида и цитраля.

[7] Композиция в соответствии с любым из вышеуказанных [1] - [6], в которой каждое из жидкости и газа содержит углеводород.

[8] Композиция в соответствии с любым из вышеуказанных [1] - [6], в которой каждое из жидкости и газа представляет собой по меньшей мере одно, выбранное из группы, состоящей из природного газа, сжиженного природного газа (СПГ), сжиженного нефтяного газа (СНГ), высокосернистого газа, сухого газа, влажного газа, газа нефтяного месторождения, попутного газа, хвостового газа, простого диметилового эфира, сырой нефти, нефти, тяжелой ароматической нефти, бензина, керосина, дизельного топлива, легкого масла, смазочного масла, тяжелого масла, тяжелого масла (А), тяжелого масла (В), тяжелого масла (С), реактивного топливного масла, суспензии FCC, асфальта, конденсата, битума, сверхтяжелой нефти, гудрона, сжиженного газа (GTL), сжиженного угля (CTL), асфальтена, ароматических углеводородов, алкилатов, базового масла, керогена, кокса, сажевого масла, синтетической сырой нефти, риформинг-бензина, изомерного бензина, регенерированного тяжелого масла, остаточного масла, чистого масла, рафината, воска, топлива из биомассы, сжиженной биомассы (BTL), биобензина, биоэтанола, био-ЭТБЭ и биодизеля.

[9] Способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа,

причем серосодержащее соединение является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из сероводорода и соединения, содержащего -SH-группу,

причем способ включает приведение по меньшей мере одного из жидкости и газа в контакт с композицией по любому из вышеуказанных [1] - [8].

[10] Способ в соответствии с вышеуказанным [9], в котором серосодержащее соединение приводят в контакт с композицией в диапазоне температур от -30°C до 150°C .

[11] Применение композиции по любому из вышеуказанных [1] - [8] для удаления серосодержащего соединения, входящего в состав по меньшей мере одного из жидкости и газа,

причем серосодержащее соединение является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из сероводорода и соединения, содержащего -SH-группу.

Полезные эффекты изобретения

[0010]

Настоящее изобретение может обеспечить композицию, превосходную по эффективности удаления серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа.

Описание вариантов осуществления

[0011]

Композиция настоящего изобретения представляет собой композицию для удаления серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа, причем композиция характеризуется тем, что содержит альдегид и амин, имеющий значение pK_a 11,3 или выше.

При этом, «серосодержащее соединение» является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из сероводорода и соединений, содержащих -SH-группу. «Значение pK_a » амина представляет собой значение константы кислотной диссоциации (pK_a) для конъюгированной кислоты в воде при 25°C. То же самое применяется и в дальнейшем, если не указано иное.

[0012]

Композиция настоящего изобретения является превосходной по эффективности удаления серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа (в дальнейшем иногда просто называется «степень удаления») благодаря содержанию альдегида и амина, имеющего значение pK_a 11,3 или выше, в качестве активных компонентов.

[0013]

Термин «композиция» в настоящем изобретении относится к состоянию, в котором альдегид и амин, имеющий значение pK_a 11,3 или выше, сосуществуют в одной и той же системе. Здесь «состояние, в котором альдегид и амин, имеющий значение pK_a 11,3 или выше, сосуществуют в одной и той же системе» относится к состоянию, в котором альдегид и амин, имеющий значение pK_a 11,3 или выше, смешаны в одной и той же системе, и альдегид и амин, имеющий значение pK_a 11,3 или выше, должны быть смешаны по меньшей мере только в то время, когда они приводятся в контакт с по меньшей мере одним из жидкости и газа, содержащих серосодержащее соединение, для которых применяется композиция настоящего изобретения. То есть, во время до контакта с жидкостью или тому подобным, альдегид и амин, имеющий значение pK_a 11,3 или выше, могут существовать отдельно в виде индивидуальных компонентов, и, например, альдегид и амин, имеющий значение pK_a 11,3 или выше, каждый по отдельности могут быть добавлены в жидкость и смешаны в жидкости, чтобы таким образом образовать композицию. В качестве альтернативы, перед контактированием с жидкостью или тому подобным, альдегид и амин, имеющий значение pK_a 11,3 или выше, могут быть предварительно смешаны, чтобы таким образом образовать композицию.

[0014]

Причина, по которой композиция настоящего изобретения является более эффективной при удалении серосодержащего соединения по сравнению с традиционными

агентами для удаления серосодержащих соединений, содержащими альдегид, пока еще не выяснена, но одним из факторов, предположительно, является тот факт, что в реакции альдегида и серосодержащего соединения депротонирование серосодержащего соединения ускоряется благодаря наличию амина, имеющего значение pK_a 11,3 или выше, с увеличением скорости реакции.

[0015]

Композиция настоящего изобретения предназначена для удаления серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа.

В настоящем изобретении, например, превращение серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа, в другое соединение для уменьшения содержания серосодержащего соединения в жидкости или газе относительно исходного количества включается в термин «удаление». Превращенный продукт после превращения в другое соединение может оставаться в системе или может быть удален из системы.

Примеры типичных способов удаления включают способ, в котором по меньшей мере одно из жидкости и газа, содержащих серосодержащее соединение, приводят в контакт с композицией настоящего изобретения, и затем композицию после контакта отделяют от жидкости и газа, что приводит к уменьшению содержания серосодержащего соединения в жидкости или газе относительно первоначального количества, как описано ниже.

[0016]

Хотя каждое из жидкости и газа, для которых предполагается использовать композицию настоящего изобретения, не имеют ограничений, их примеры включают воду и углеводород, причем углеводород является предпочтительным. Конкретные примеры каждого из жидкости и газа включают природный газ, сжиженный природный газ (СПГ), сжиженный нефтяной газ (СНГ), высокосернистый газ, сухой газ, влажный газ, газ нефтяного месторождения, попутный газ, хвостовой газ, простой диметиловый эфир, сырую нефть, нефть, тяжелую ароматическую нефть, бензин, керосин, дизельное топливо, легкое масло, смазочное масло, тяжелое масло, тяжелое масло (А), тяжелое масло (В), тяжелое масло (С), реактивное топливное масло, суспензию FCC, асфальт, конденсат, битум, сверхтяжелую нефть, гудрон, сжиженный газ (GTL), сжиженный уголь (CTL), асфальтен, ароматические углеводороды, алкилаты, базовое масло, кероген, кокс, сажевое масло, синтетическую сырую нефть, риформинг-бензин, изомерный бензин, регенерированное тяжелое масло, остаточное масло, чистое масло, рафинат, воск, топливо из биомассы, сжиженную биомассу (BTL), биобензин, биоэтанол, био-ЭТБЭ и биодизель. Каждое из жидкости и газа может представлять собой одно вещество или может быть двумя или более веществами.

[0017]

Серосодержащее соединение, которое подлежит удалению в настоящем

изобретении, представляет собой по меньшей мере одно, выбранное из группы, состоящей из сероводорода и соединения, содержащего -SH-группу. То есть, соединение, которое подлежит удалению, может представлять собой только сероводород или только соединение, содержащее -SH-группу, или же может представлять собой их смесь. Соединение, содержащее -SH-группу, не имеет ограничений, и его примеры включают серосодержащее соединение, которое классифицируется как меркаптан, представленный химической формулой «R-SH». Примеры меркаптанов, представленных химической формулой «R-SH», включают меркаптаны, в которых R представляет собой алкильную группу, такие как метилмеркаптан, этилмеркаптан, н-пропилмеркаптан, изопропилмеркаптан, н-бутилмеркаптан, изобутилмеркаптан, втор-бутилмеркаптан, трет-бутилмеркаптан и н-амилмеркаптан; меркаптаны, в которых R представляет собой арильную группу, такие как фенилмеркаптан; и меркаптаны, в которых R представляет собой аралкильную группу, такие как бензилмеркаптан. Соединение, содержащее -SH-группу, которое подлежит удалению, может представлять собой одно соединение или может представлять собой два или более соединения.

[0018]

Альдегид, который используется в настоящем изобретении, не имеет ограничений, и его примеры включают моноальдегиды, такие как формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, бутаналь, пентаналь, гексаналь, гептаналь, октаналь, нонаналь, деканаль и бензальдегид; α,β -ненасыщенные альдегиды, такие как акролеин, сенециальдегид и цитраль; и диальдегиды, такие как глиоксаль, малоновый диальдегид, янтарный альдегид, глутаральдегид, 3-метилглутаральдегид, 1,6-гександиаль, этилпентандиаль, 1,7-гептандиаль, метилгександиаль, 1,8-октандиаль, метилгептандиаль, диметилгександиаль, этилгександиаль, 1,9-нонандиаль, 2-метил-1,8-октандиаль, этилгептандиаль, 1,10-декандиаль, диметилгександиаль, этилгександиаль, додекандиаль, гексадекандиаль, 1,2-циклогександикарбальдегид, 1,3-циклогександикарбальдегид, 1,4-циклогександикарбальдегид, 1,2-циклооктандикарбальдегид, 1,3-циклооктандикарбальдегид, 1,4-циклооктандикарбальдегид и 1,5-циклооктандикарбальдегид. Альдегиды могут использоваться по отдельности или в сочетании из двух или более альдегидов.

[0019]

Среди перечисленного, с точки зрения эффективности удаления серосодержащего соединения, α,β -ненасыщенный альдегид является предпочтительным, и по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из акролеина, сенециальдегида и цитраля, является более предпочтительным. С точки зрения низкой токсичности, биоразлагаемости, безопасности при обращении, термостойкости, низкой коррозионной активности металлов и т.д., по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из сенециальдегида и цитраля, является еще более предпочтительным.

[0020]

Альдегид взаимодействует с серосодержащим соединением и, вследствие этого,

диазабицикло[5.4.0]-7-ундецен (DBU) и 1,5-диазабицикло[4.3.0]-5-нонен (DBN).

[0026]

Примеры соединения, представленного общей формулой (2), включают гуанидин, 1,1,3,3-тетраметилгуанидин (TMG), 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (TBD) и 7-метил-1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (MTBD).

[0027]

Амины могут использоваться по отдельности или в сочетании из двух или более аминов.

Могут использоваться коммерческие продукты аминов, или же амины могут быть получены известным способом. В качестве примера известных способов, DBU можно получить путем цианоэтилирования ϵ -капролактама, гидрирования полученного N-(2-цианоэтил)капролактама и подвергания полученного N-(3-аминопропил)капролактама реакции циклодегидратации. TMG может быть получен путем S-метилирования и аминирования тетраметилтиомочевины.

[0028]

Общее содержание альдегида и амина, имеющего значение рКа 11,3 или выше, в композиции настоящего изобретения может быть надлежащим образом задано в соответствии с режимом использования. Общее содержание может составлять 0,1% масс. или более, может составлять 10% масс. или более, может составлять 30% масс. или более, может составлять 50% масс. или более, может составлять 80% масс. или более, и может составлять 100% масс. Общее содержание может составлять 90% масс. или менее, может составлять 60% масс. или менее, может составлять 30% масс. или менее и может составлять 5% масс. или менее.

[0029]

Что касается соотношения содержания альдегида и содержания амина, имеющего значение рКа 11,3 или выше, в композиции настоящего изобретения, когда содержание альдегида принимается за А (массовых частей), и содержание амина, имеющего значение рКа 11,3 или выше, принимается за В (массовых частей), отношение А/В обычно составляет от 0,1/99,9 до 99,9/0,1 и, с точки зрения экономической эффективности, отношение А/В предпочтительно составляет от 20/80 до 99,5/0,5, более предпочтительно от 40/60 до 99/1 и еще более предпочтительно от 41/59 до 85/15.

[0030]

Если эффекты настоящего изобретения не ухудшаются, композиция настоящего изобретения может дополнительно содержать, кроме альдегида и амина, имеющего значение рКа 11,3 или выше, необязательный компонент, такой как поверхностно-активное вещество, ингибитор коррозии, поглотитель кислорода, стабилизатор железа, сшивающий агент, разжижитель, коагулянт, стабилизатор температуры, регулятор рН, модификатор дегидратации, ингибитор набухания, ингибитор солевых отложений, биоцид, понизитель трения, противовспениватель, материал для борьбы с поглощением, смазывающее вещество, дисперсант глины, утяжелитель, гелеобразующий агент и

азотсодержащее соединение, отличное от амина, имеющего значение рКа 11,3 или выше.

[0031]

Композиция настоящего изобретения может содержать в качестве необязательного компонента подходящий растворитель, такой как моноспирты, например, метанол, этанол, н-пропанол, 2-пропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутиловый спирт, 1-пентанол, изоамиловый спирт, втор-амиловый спирт, 3-пентанол, трет-амиловый спирт, 3-метил-3-метокси-1-бутанол, 3-метокси-1-бутанол, 3-метил-3-бутен-1-ол, пренол, н-гексанол, метиламиловый спирт, 2-этилбутанол, н-гептанол, 2-гептанол, 3-гептанол, н-октанол, 2-октанол, 2-этилгексанол, 3,5,5-триметилгексанол, нонанол, н-деканол, ундеканол, н-деканол, триметилнониловый спирт, тетрадеканол, гептадеканол, циклогексанол и 2-метилциклогексанол; поливалентные спирты, например, этиленгликоль, диэтиленгликоль, 3-метил-1,3-бутандиол, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,5-пентандиол, 3-метил-1,5-пентандиол, гексиленгликоль и октиленгликоль; углеводороды, например, гексан, изогексан, гептан, октан, нонан, декан, циклогексан, метилциклогексан, этилциклогексан, толуол, ксилол, керосин и сольвент-нафта; сложноэфирные соединения, например, бутилформиат, изобутилформиат, изоамилформиат, пропилацетат, бутилацетат, изопропилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат, метилпропионат, этилпропионат, пропилапропионат, изобутилпропионат, изоамилпропионат, метилбутират, этилбутират, пропилабутират, метилизобутират, этилизобутират, пропилизобутират, метилвалерат, этилвалерат, пропилавалерат, метилизобутират, этилизобутират, пропилизобутират, метилтриметилацетат, этилтриметилацетат, пропила триметилацетат, метилкапроат, этилкапроат, пропилакапроат, метилкаприлат, этилкаприлат, пропилакаприлат, метиллаурат, этиллаурат, бутиллаурат, метилмирилат, изопропилмирилат, этилпальмитат, изопропилпальмитат, 2-этилгексилпальмитат, 2-этилгексилстеарат, изогексадецилстеарат, метилолеат, этилолеат и бутилолеат; простой метилизопропиловый эфир, простой этиловый эфир, простой этилпропиловый эфир, простой этилбутиловый эфир, простой изопропиловый эфир, простой бутиловый эфир, простой гексиловый эфир, простой 2-этилгексиловый эфир, простые гликолевые эфиры, например, моногексиловый эфир этиленгликоля, моно-2-этилбутиловый эфир этиленгликоля, монометиловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля, монометиловый эфир диэтиленгликоля, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, монобутиловый эфир триэтиленгликоля, монобутиловый эфир тетраэтиленгликоля, монометиловый эфир пропиленгликоля, моноэтиловый эфир пропиленгликоля, монопропиловый эфир пропиленгликоля, монобутиловый эфир пропиленгликоля, трет-бутиловый эфир пропиленгликоля, монометиловый эфир дипропиленгликоля, моноэтиловый эфир дипропиленгликоля, монопропиловый эфир дипропиленгликоля, монобутиловый эфир дипропиленгликоля, монометиловый эфир трипропиленгликоля, монобутиловый эфир трипропиленгликоля и монобутиловый эфир тетрапропиленгликоля; простые диэфиры гликоля, например, диметиловый эфир

этиленгликоля, диметиловый эфир диэтиленгликоля, бутилметиловый эфир диэтиленгликоля, диэтиловый эфир диэтиленгликоля, этилметиловый эфир диэтиленгликоля, изопропилметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля, бутилметиловый эфир триэтиленгликоля, диметиловый эфир тетраэтиленгликоля, диметиловый эфир полиэтиленгликоля, диметиловый эфир пропиленгликоля, диметиловый эфир дипропиленгликоля и диметиловый эфир трипропиленгликоля; тяжелая ароматическая нефтя, нефтяной дистиллят и вода.

[0032]

В случае, когда композиция настоящего изобретения содержит растворитель, с точки зрения того, что он находится в жидком состоянии при нормальной температуре и имеет высокую температуру кипения и низкую реакционную способность с альдегидом и амином, растворитель предпочтительно представляет собой углеводород, такой как октан, нонан, декан, метилциклогексан, этилциклогексан, толуол, ксилол, керосин или сольвент-нафта; сложноэфирное соединение, такое как метилкаприлат, этилкаприлат, пропилкаприлат, метиллаурат, этиллаурат, бутиллаурат, метилмирилат, изопропилмирилат, этилпальмитат, изопропилпальмитат, 2-этилгексилпальмитат, 2-этилгексилстеарат, изогексадецилстеарат, метилолеат, этилолеат или бутилолеат; простой диэфир гликоля, такой как диметиловый эфир диэтиленгликоля, бутилметиловый эфир диэтиленгликоля, диэтиловый эфир диэтиленгликоля, этилметиловый эфир диэтиленгликоля, изопропилметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля, бутилметиловый эфир триэтиленгликоля, диметиловый эфир тетраэтиленгликоля, диметиловый эфир полиэтиленгликоля, диметиловый эфир пропиленгликоля, диметиловый эфир дипропиленгликоля или диметиловый эфир трипропиленгликоля, и с точки зрения растворимости растворитель более предпочтительно представляет собой керосин, сольвент-нафту, метиллаурат или простой диметиловый эфир диэтиленгликоля, и еще более предпочтительно - простой диметиловый эфир диэтиленгликоля. Когда композиция настоящего изобретения содержит растворитель, альдегид может сохраняться стабильно, и композиция обладает превосходной эффективностью удаления серосодержащего соединения.

[0033]

Общее содержание альдегида и амина, имеющего значение pK_a конъюгированной кислоты в воде при 25°C 11,3 или выше, в активных компонентах композиции настоящего изобретения составляет предпочтительно 30-100% масс., более предпочтительно 60-100% масс., еще более предпочтительно 80-100% масс. и еще более предпочтительно 90-100% масс. с точки зрения эффективности удаления серосодержащего соединения.

В данном случае активные компоненты относятся к компонентам за исключением растворителя.

Когда композиция настоящего изобретения содержит растворитель, с точки зрения поддержания эффективности удаления серосодержащего соединения и стабильного сохранения альдегида в композиции, содержание растворителя в композиции составляет

предпочтительно 10-95% масс., еще более предпочтительно 30-95% масс. и еще более предпочтительно 40-95% масс.

[0034]

Способ получения композиции настоящего изобретения не имеет ограничений, и его примеры включают (I) способ, в котором альдегид и амин, имеющий значение рКа 11,3 или выше, и дополнительно, при необходимости, указанный выше необязательный компонент, каждый по отдельности добавляют в жидкость, для которой предполагается использовать композицию настоящего изобретения, и смешивают в жидкости, (II) способ, в котором амин, имеющий значение рКа 11,3 или выше, предварительно добавляют к альдегиду перед контактом с жидкостью или тому подобным, и далее, при необходимости, добавляют необязательный компонент, такой как растворитель, и компоненты смешивают, и (III) способ, в котором альдегид и амин, имеющий значение рКа 11,3 или выше, и дополнительно, при необходимости, необязательный компонент предварительно смешивают до контактирования с жидкостью или тому подобным.

[0035]

В композиции настоящего изобретения альдегид и амин должны находиться в смешанном состоянии только в момент контакта с по меньшей мере одним из жидкости и газа, содержащим серосодержащее соединение, для которых применяется композиция настоящего изобретения, однако с точки зрения удобства обращения, композицию предпочтительно предварительно приготовить перед добавлением в жидкость или тому подобное, для которых композиция настоящего изобретения применяется, как в способах (II) и (III).

[0036]

Хотя композиция настоящего изобретения в подходящем случае находится в жидкой форме, она может быть надлежащим образом нанесена на носитель или тому подобное в твердой форме, например, порошок или гранулы, в соответствии с режимом использования для удаления серосодержащего соединения, входящего в состав по меньшей мере одного из жидкости и газа.

[0037]

При удалении серосодержащего соединения, входящего в состав по меньшей мере одного из жидкости и газа, с помощью композиции настоящего изобретения, по меньшей мере одно из жидкости и газа может быть приведено в контакт с композицией настоящего изобретения. Конкретные примеры предпочтительных вариантов осуществления по отношению к способу удаления серосодержащего соединения включают (i) способ, в котором композицию настоящего изобретения в количестве, достаточном для удаления серосодержащего соединения, добавляют по меньшей мере к одному из жидкости и газа, содержащих серосодержащее соединение; (ii) способ, в котором газу (например, углеводороду), содержащему серосодержащее соединение, дают возможность протекать через сосуд, заполненный композицией настоящего изобретения; (iii) и способ, в котором композицию настоящего изобретения вводят в виде тумана в газ, содержащий

серосодержащее соединение.

[0038]

При удалении серосодержащего соединения, входящего в состав по меньшей мере одного из жидкости и газа, с помощью композиции настоящего изобретения, по меньшей мере одно из жидкости и газа может быть приведено в контакт с композицией настоящего изобретения таким образом, что количество альдегида, содержащегося в композиции настоящего изобретения, составляет предпочтительно 0,1-5000 массовых частей, и более предпочтительно 2-1000 массовых частей в расчете на 1 массовую часть серосодержащего соединения, содержащегося в жидкости или газе. Например, в способе (ii), в котором газу, содержащему серосодержащее соединение, дают возможность протекать через сосуд, заполненный композицией настоящего изобретения, как описано выше, количество используемой композиции настоящего изобретения может быть отрегулировано таким образом, чтобы количество используемого альдегида попадало в вышеуказанный диапазон, в расчете на 1 часть по массе серосодержащего соединения во всем количестве протекающего газа. При удалении серосодержащего соединения, содержащегося как в газе, так и в жидкости, количество используемой композиции настоящего изобретения может быть отрегулировано таким образом, чтобы количество используемого альдегида попадало в вышеуказанный диапазон, в расчете на 1 часть по массе серосодержащего соединения, содержащегося как в газе, так и в жидкости.

[0039]

Хотя температура, при которой по меньшей мере одно из жидкости и газа приводится в контакт с композицией настоящего изобретения, не имеет ограничений, предпочтительно температура находится в диапазоне от -30°C до 150°C , и более предпочтительно в диапазоне 0°C до 130°C .

[0040]

После приведения в контакт по меньшей мере одного из жидкости и газа с композицией настоящего изобретения композицию после контакта и жидкость и газ после контакта можно отделять друг от друга по мере необходимости. В частности, даже в случае, когда композиция после контакта и газ после контакта могут быть легко разделены, как в указанном выше способе (ii), в котором газу (например, углеводороду), содержащему серосодержащее соединение, дают возможность протекать через сосуд, заполненный композицией настоящего изобретения, или в случае удаления серосодержащего соединения в жидкости, такой способ разделения может также быть принят, например, когда возможно разделение фаз между композицией после контакта и жидкостью после контакта. Таким образом, содержание серосодержащего соединения в жидкости или газе может быть уменьшено по сравнению с первоначальным количеством, и качество жидкости или газа может быть улучшено.

[0041]

В качестве более специфического режима удаления серосодержащего соединения, содержащегося по меньшей мере в одном из жидкости и газа с помощью композиции

настоящего изобретения, можно привести следующие примеры. А именно, при удалении серосодержащего соединения в воде с помощью композиции настоящего изобретения, например, может применяться средство для введения композиции настоящего изобретения в резервуар для воды в установке для очистки сточных вод или тому подобное.

При удалении серосодержащего соединения в углеводороде с помощью композиции настоящего изобретения, в том случае, когда углеводород является жидкостью, композиция может быть добавлена известными способами, такими как введение в ее резервуар для хранения, трубопровод для транспортировки, дистилляционную колонну для очистки или тому подобное. В случае, когда углеводород представляет собой газ, может быть использовано средство для помещения композиции настоящего изобретения таким образом, чтобы композиция вступала в контакт с газом, как описано выше, или же средство, позволяющее газу проходить через абсорбционную колонну, заполненную композицией настоящего изобретения.

[0042]

Варианты осуществления настоящего изобретения описаны выше. Однако настоящее изобретение не ограничивается данными вариантами осуществления и охватывает все варианты осуществления, включенные в концепцию и формулу настоящего изобретения, и варианты осуществления могут быть по-разному модифицированы в пределах объема настоящего изобретения.

Примеры

[0043]

Настоящее изобретение будет описано более подробно ниже со ссылкой на примеры. Однако, настоящее изобретение не ограничивается этими примерами.

[0044]

Различные материалы, используемые в примерах и сравнительных примерах, представлены ниже.

<Углеводород>

- Керосин: производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., плотность=0,8 г/см³
- Сырая нефть: производство Japan Petroleum Exploration Co., Ltd., плотность=0,8 г/см³

<Серосодержащее соединение>

- н-Бутилмеркаптан (BuSH): производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., плотность=0,83 г/см³
- Этилмеркаптан (EtSH): производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., плотность=0,84 г/см³

<Альдегид>

- Сенециальдегид (SAL): синтезируется из пренола в соответствии со способом, описанным в JP 60-224652 A (чистота: 98,1% масс.), плотность=0,87 г/см³
- Акролеин: производство Tokyo Chemical Industry Co. Ltd., чистота >95% масс., содержит гидрохинон в качестве стабилизатора, плотность=0,84 г/см³

- Цитраль: синтезирован из пренола в соответствии с JP 52-148009 A (чистота: 97,0% масс.), плотность=0,89 г/см³

<Амин>

- 1,8-Диазабицикло[5.4.0]-7-ундецен (DBU): производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pKa=11,5, плотность=1,02 г/см³

- 1,1,3,3-тетраметилгуанидин (TMG): производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pKa=13,6, плотность=0,92 г/см³

- Триэтиламин: производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pKa=10,8, плотность=0,73 г/см³

- N, N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамин (PMDETA): производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pKa=9,1, плотность=0,83 г/см³

[0045]

<Растворитель>

- Сольвент-нафта: производство Sankyo Chemical Co. Ltd. (Растворитель #100), плотность=0,88 г/см³

- Простой диметиловый эфир диэтиленгликоля: производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., плотность=0,94 г/см³

- Метиллаурат: производство Wako Pure Chemical Industries, Ltd., плотность=0,87 г/см³

[0046]

(Пример 1)

В трехгорлую колбу объемом 100 мл помещали 50 мл керосина и добавляли к нему 50 мкл (1000 ч/млн по объему, 0,46 ммоль) BuSH для получения раствора керосина, содержащего серосодержащее соединение.

Затем в раствор керосина добавляли 250 мкл (2,59 ммоль) SAL и 250 мкл (1,71 ммоль) DBU, и раствор перемешивали при комнатной температуре (20°C ± 5°C, это же значение используется и далее) и при 800 об/мин для осуществления реакции удаления серосодержащего соединения.

После 1 дня реакции концентрацию меркаптана жидкой фазы в трехгорлой колбе измеряли. При этом концентрация меркаптана составляла 122 ч/млн по объему, и степень удаления - 88%.

[0047]

Концентрацию меркаптана в жидкой фазе измеряли методом калибровочной кривой с помощью газовой хроматографии. Газовую хроматографию осуществляли в следующих условиях.

(Газовая хроматография)

Анализатор: GC-SCD (производство Agilent Technologies Japan, Ltd.)

Детектор: хемилюминесцентный детектор серы (SCD)

Колонка: DB-Sulfur SCD (длина: 60 м, толщина: 4,2 мкм, внутренний диаметр: 0,32 мм) (производство Agilent Technologies Japan, Ltd.)

Аналитические условия: темп. ввода: 250°C, темп. детект.: 250°C

Условия повышения температуры: 35°C (выдерживали в течение 3 мин)
→(повышали со скоростью 10°C/мин) → 250°C (выдерживали в течение 15 мин)

Внутренний стандарт: дифенилсульфид

[0048]

(Сравнительный пример 1)

Реакцию удаления серосодержащего соединения проводили так же, как и в примере 1, за исключением того, что амин не использовали. Результаты показаны в таблице 1.

[0049]

(Пример 2 и сравнительные примеры 2 и 3)

Реакцию удаления серосодержащего соединения проводили таким же образом, как и в примере 1, за исключением того, что амины, показанные в таблице 1, использовали соответственно вместо DBU. Результаты показаны в таблице 1.

[0050]

(Пример 3)

Реакцию удаления серосодержащего соединения проводили так же, как и в примере 1, за исключением того, что количество добавляемого DBU было изменено с 250 мкл до 25 мкл (0,17 ммоль). Результаты показаны в таблице 1.

[0051]

(Пример 4)

Реакцию удаления серосодержащего соединения проводили таким же образом, как и в примере 3, за исключением того, что вместо SAL использовали акролеин, и время реакции было изменено с 1 дня до 2 ч. Результаты показаны в таблице 1.

[0052]

(Сравнительный пример 4)

Реакцию удаления серосодержащего соединения проводили таким же образом, как и в примере 4, за исключением того, что амин не использовали и время реакции было изменено с 2 ч до 1 дня. Результаты показаны в таблице 1.

[0053]

(Пример 5)

Реакцию удаления серосодержащего соединения проводили таким же образом, как и в примере 3, за исключением того, что вместо BuSH использовали EtSH. Результаты показаны в таблице 1.

[0054]

(Пример 6)

Реакцию удаления серосодержащего соединения проводили таким же образом, как и в примере 3, за исключением того, что вместо керосина использовали сырую нефть. Результаты показаны в таблице 1.

[0055]

[Таблица 1]

	Углеводород	Серосодержащее соединение	Альдегид	Амин			Оценка	
		Введенное количество (50 μ л)	Введенное количество (250 μ л)	Тип	pKa	Введенное количество (μ л)	Время реакции	Степень удаления (%)
Пример 1	керосин	BuSH	SAL	DBU	11,5	250	1 день	88
Сравнительный пример 1	керосин	BuSH	SAL	Нет			1 день	<10
Пример 2	керосин	BuSH	SAL	TMG	13,6	250	1 день	60
Сравнительный пример 2	керосин	BuSH	SAL	триэтиламин	10,8	250	1 день	<10
Сравнительный пример 3	керосин	BuSH	SAL	PMDTA	9,1	250	1 день	10
Пример 3	керосин	BuSH	SAL	DBU	11,5	25	1 день	29
Пример 4	керосин	BuSH	акролеин	DBU	11,5	25	2 ч	99
Сравнительный пример 4	керосин	BuSH	акролеин	Нет			1 день	15
Пример 5	керосин	EtSH	SAL	DBU	11,5	25	1 день	43
Пример 6	сырая нефть	BuSH	SAL	DBU	11,5	25	1 день	73

[0056]

(Пример 7)

В 100 мл трехгорлую колбу помещали 50 мл сырой нефти и добавляли к ней 30 мкл (596 ч/млн по массе, 0,36 ммоль) EtSH для получения раствора сырой нефти, содержащего серосодержащее соединение.

Затем 300 мкл (2,59 ммоль в пересчете на SAL) смеси, состоящей из 80% масс. SAL, который был получен отдельно, и 20% масс. DBU, добавляли к раствору сырой нефти и раствор перемешивали при комнатной температуре при 800 об/мин. для осуществления реакции удаления серосодержащего соединения.

После 7 ч реакции концентрацию меркаптана жидкой фазы в трехгорлой колбе измеряли. При этом концентрация меркаптана составляла 145 ч/млн по массе, и степень удаления - 76%.

[0057]

Как показано в примерах 1-7, было подтверждено, что когда альдегид и амин, имеющий значение pKa 11,3 или выше, использовались совместно, меркаптан

(серосодержащее соединение) в жидкости мог быть удален более эффективно по сравнению со случаем использования только одного альдегида (сравнительные примеры 1 и 4) или же случаем использования альдегида и амина, имеющего значение рКа менее 11,3, совместно (сравнительные примеры 2 и 3).

[0058]

(Пример 8)

В 100 мл трехгорлую колбу помещали 50 мл сырой нефти, и газообразный сероводород (сероводород: 99,99% по объему) пропускали со скоростью 10 мл/мин в течение 45 мин для получения раствора сырой нефти с абсорбированным сероводородом. Раствор сырой нефти переносили в другую трехгорлую колбу объемом 100 мл и разбавляли сырой нефтью до 50 мл. После разбавления концентрация сероводорода жидкой фазы в разбавленном растворе сырой нефти составляла 465 ч/млн по массе (0,53 ммоль).

Затем 75 мкл (0,62 ммоль в пересчете на SAL) смеси, состоящей из 91% масс. SAL, который был получен отдельно, и 9% масс. DBU, добавляли к разбавленному раствору сырой нефти, и раствор перемешивали при комнатной температуре при 800 об/мин. в трехгорлой колбе для осуществления реакции удаления серосодержащего соединения.

После 3 ч реакции концентрацию сероводорода жидкой фазы в трехгорлой колбе измеряли. При этом концентрация составляла 303 ч/млн по массе, и степень удаления - 35%.

Концентрацию сероводорода жидкой фазы измеряли методом калибровочной кривой с помощью газовой хроматографии, как и в случае концентрации меркаптана.

[0059]

Как показано в примере 8, было подтверждено, что случай комбинированного использования альдегида и амина, имеющего значение рКа 11,3 или выше, является также превосходным с точки зрения степени удаления сероводорода из жидкости.

[0060]

(Пример 9)

В трехгорлую колбу объемом 100 мл добавляли 30 мл керосина; смешанный газ, состоящий из 1% по объему сероводорода и 99% по объему азота, пропускали со скоростью 50 мл/мин при перемешивании при 800 об/мин для замены газа в трехгорлой колбе. Через 1 ч поток смешанного газа прекращали и после герметизации трехгорлой колбы измеряли концентрацию сероводорода в газовой фазе в трехгорлой колбе. При этом, концентрация составляла 8400 ч/млн по объему.

Далее в раствор керосина добавляли 1 г (10,7 ммоль в пересчете на SAL) смеси, состоящей из 90% масс. SAL, который был получен отдельно, и 10% масс. DBU, и раствор перемешивали при комнатной температуре при 800 об/мин. в трехгорлой колбе для осуществления реакции удаления серосодержащего соединения.

После 30 мин реакции концентрацию сероводорода газовой фазы в трехгорлой колбе измеряли. При этом концентрация составляла 0 ч/млн по объему, и степень удаления

была 100%.

Концентрацию сероводорода в газовой фазе измеряли с использованием системы трубок газового детектора Kitagawa (использовали с трубкой для детектирования газообразного сероводорода производства Komyo Rikagaku Kogyo К.К., установленной в газоаспирационном насосе «АР-20»). В частности, из газовой фазы в трехгорлой колбе сначала отбирали 4 мл образца газа, и образец разбавляли 96 мл воздуха для получения 100 мл образца для измерения. Затем образец для измерения пропускали в газоаспирационный насос и наблюдали показания трубки газового детектора через 1 мин. Затем показания корректировали путем умножения показаний на степень разбавления, и скорректированное значение принимали в качестве концентрации сероводорода в газовой фазе.

[0061]

(Пример 10)

Реакцию удаления серосодержащего соединения осуществляли так же, как и в примере 9, за исключением того, что смесь, состоящую из 90% масс. SAL и 10% масс. DBU, заменяли смесью (5,91 ммоль в пересчете на цитраль), состоящей из 90% масс. цитраля и 10% масс. DBU, и время реакции изменяли с 30 мин до 1 ч.

В примере 10 концентрация сероводорода в газовой фазе перед началом реакции составляла 4800 ч/млн по объему, и концентрация сероводорода в газовой фазе после 1 ч реакции составляла 140 ч/млн по объему, и степень удаления была 97%.

[0062]

Как показано в примерах 9 и 10, было подтверждено, что комбинированное использование альдегида и амина, имеющего значение рКа 11,3 или выше, позволяет эффективно удалять сероводород (серосодержащее соединение) в жидкости и газе.

[0063]

(Ссылочный пример 1)

В пробирку для образцов объемом 9 мл помещали 2 г керосина и добавляли туда 2 г смеси, состоящей из 90% масс. SAL и 10% масс. DBU, и перемешивали. После этого смешанная жидкость имела однородный вид.

[0064]

(Ссылочный пример 2)

Оценку проводили таким же образом, как и в ссылочном примере 1, за исключением того, что использовали сольвент-нафту вместо керосина. Полученная смешанная жидкость имела однородный вид.

[0065]

(Ссылочный пример 3)

Оценку проводили таким же образом, как и в ссылочном примере 1, за исключением того, что использовали простой диметиловый эфир диэтиленгликоля вместо керосина. Полученная смешанная жидкость имела однородный вид.

[0066]

(Ссылочный пример 4)

Оценку проводили таким же образом, как и в ссылочном примере 1, за исключением того, что использовали метиллаурат вместо керосина. Полученная смешанная жидкость имела однородный вид.

[0067]

(Ссылочный пример 5)

В грушевидную колбу объемом 500 мл помещали 360 г простого диметилового эфира диэтиленгликоля и добавляли к нему 40 г смеси, состоящей из 90% масс. SAL и 10% масс. DBU, и перемешивали. После этого смешанная жидкость имела однородный вид.

[0068]

(Ссылочный пример 6)

Смешанную жидкость, полученную в ссылочном примере 5, хранили при комнатной температуре в течение 7 дней и затем анализировали на содержание SAL с помощью газовой хроматографии. При этом остаточное количество составляло 97% от исходного значения.

[0069]

(Пример 11)

В газопромывную склянку объемом 250 мл (со спеченным фильтром) помещали 200 мл смешанной жидкости, полученной в ссылочном примере 5, и смешанный газ, состоящий из 0,1% по объему сероводорода и 99,9% по объему азота, пропускали со скоростью 100 мл/мин. После 1 ч пропускания измеряли концентрацию сероводорода в газовой фазе на выходе из газопромывной склянки. При этом концентрация составляла 7 ч/млн по объему, и степень удаления была 99%.

[0070]

Как показано в ссылочных примерах 1-6, можно видеть, что даже когда композиция настоящего изобретения содержит растворитель, может быть получен однородный раствор, и этот раствор может храниться без разложения альдегида. Как показано в примере 11, можно видеть, что композиция, содержащая добавленный в нее растворитель, также обладает превосходной эффективностью удаления серосодержащего соединения.

сверхтяжелой нефти, гудрона, сжиженного газа (GTL), сжиженный уголь (CTL), асфальтена, ароматических углеводородов, алкилатов, базового масла, керогена, кокса, сажевого масла, синтетической сырой нефти, риформинг-бензина, изомерного бензина, регенерированного тяжелого масла, остаточного масла, чистого масла, рафината, воска, топлива из биомассы, сжиженной биомассы (BTL), биобензина, биоэтанола, био-ЭТБЭ и биодизеля.

9. Способ удаления серосодержащего соединения, содержащегося в по меньшей мере одном из жидкости и газа,

причем серосодержащее соединение является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из сероводорода и соединения, содержащего -SH-группу,

причем способ включает приведение по меньшей мере одного из жидкости и газа в контакт с композицией по любому из п.п.1-8.

10. Способ по п.9, в котором серосодержащее соединение приводят в контакт с композицией в диапазоне температур от -30°C до 150°C .

11. Применение композиции по любому из п.п.1-8 для удаления серосодержащего соединения, входящего в состав по меньшей мере одного из жидкости и газа,

причем серосодержащее соединение является по меньшей мере одним, выбранным из группы, состоящей из сероводорода и соединения, содержащего -SH-группу.

По доверенности