

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **041530**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.11.01**

(21) Номер заявки  
**202090158**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.12.05**

(51) Int. Cl. *A61K 47/06* (2006.01)  
*A61K 8/06* (2006.01)  
*A61Q 19/00* (2006.01)

---

(54) **КОМПОЗИЦИИ И СПОСОБЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И ДРУГИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ИЗ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

---

(31) **62/661,289; 62/702,960;  
PCT/US2018/050913**

(32) **2018.04.23; 2018.07.25; 2018.09.13**

(33) **US**

(43) **2021.02.26**

(86) **PCT/US2018/064015**

(87) **WO 2019/209379 2019.10.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ГЭПС ТЕКНОЛОДЖИ, ЛЛК (US)**

(72) Изобретатель:  
**Роу Клиффтон, Швейцер Линда (US)**

(74) Представитель:  
**Хмара М.В. (RU)**

(56) US-A1-20080039344  
US-A1-20150037274  
US-A-5595750  
Louis D. Elliot: "The freezing point curve of the system water-ammonia." The Journal of Physical Chemistry 28.8 (August 1924): 887-888. Figure 1.  
US-A-3931394  
US-A-4515759  
US-A1-20140374104  
WO-A2-2019036731

---

(57) Способ обработки для очистки загрязненной жидкости, содержащей более 5 ч./млн сероводорода, по существу без образования осадка, включает стадии добавления водного раствора, содержащего по меньшей мере одно гидроксидное соединение в совокупной концентрации, лежащей в диапазоне от 35 до 55 мас.% к загрязненной жидкости до достижения концентрации гидроксидных соединений, лежащей в диапазоне от 125 до 5000 ч./млн в загрязненной жидкости, добавления по меньшей мере одной органической кислоты к жидкости до достижения концентрации, лежащей в диапазоне от 0,01 до 10 ч./млн в загрязненной жидкости, и диспергирование водного раствора и по меньшей мере одной органической кислоты в загрязненной жидкости и проведение реакции водного раствора и по меньшей мере одной органической кислоты с загрязненной жидкостью в течение периода времени, пока концентрация сероводорода в загрязненной жидкости не снизится до уровня  $\leq 5$  ч./млн.

---

**B1**

**041530**

**041530**

**B1**

### Перекрестные ссылки на родственные заявки

Данная заявка претендует на приоритет в соответствии с предварительными заявками на патент США с регистрационными номерами 62/661289, поданной 23 апреля 2018 г., и 62/702960, поданной 25 июля 2018 г., а также в соответствии с международной заявкой PCT/US 2018/050913, поданной 13 сентября 2018 г., которая претендует на приоритет согласно предварительной заявке на патент США с регистрационным номером 62/539699, поданной 01 августа 2017 г. Содержание этих приоритетных заявок полностью включено в данную публикацию посредством ссылки.

### Область техники

Настоящее изобретение относится к новым растворам для обработки и способам их использования для обработки и удаления серосодержащих соединений, преимущественно включающих сероводород ( $H_2S$ ), и других загрязняющих веществ из жидкостей на основе углеводородов или нефти и загрязненных водных растворов, причем по существу без выпадения осадков, твердых отложений и т.п. Более конкретно, настоящее изобретение относится к таким растворам для обработки и способам, в которых растворы для обработки добавляют к жидкостям на основе углеводородов или нефти или к загрязненному водному раствору регулируемым и эффективным образом, при котором безопасно и эффективно снижаются концентрации загрязняющих веществ до предельно допустимых уровней по существу без выпадения осадков, твердых отложений и т.п. и без других значимых неблагоприятных эффектов на жидкости на основе углеводородов или нефти или на загрязненные водные растворы.

### Предшествующий уровень техники

Серосодержащие соединения, в том числе сероводород ( $H_2S$ ), давно признаны нежелательными загрязняющими веществами в жидкостях на основе углеводородов или нефти, таких как сырая неочищенная нефть и сжиженный нефтяной газ (LPG; от англ.: liquified petroleum gas), а также в загрязненных водных растворах, таких как растворы, извлекаемые из подземных пластов совместно с сырой неочищенной нефтью, природным газом и т.п., причем водные растворы также могут содержать значительные концентрации солей, и их можно считать рассолами. В контексте настоящего изобретения термин "жидкость на основе углеводородов" используют для обозначения любой жидкости на основе углеводородов, включая жидкости на основе нефти. Примеры жидкостей на основе углеводородов, которые можно обрабатывать растворами для обработки и способами обработки по настоящему изобретению, включают жидкости, содержащие молекулы от  $CH_4$  до  $CH_{32}$ .  $H_2S$  - это особенно нежелательное загрязняющее вещество, поскольку оно является высокотоксичным, коррозионным и т.п., и в целом жидкости на основе нефти, такие как сырая неочищенная нефть, должны содержать менее 5 ч./млн  $H_2S$ , чтобы они были пригодными для рафинирования или другой переработки. Хотя содержание  $H_2S$  в жидкостях на основе углеводородов может лежать в диапазоне от нескольких ч./млн до более чем 100000 ч./млн, сырая нефть, извлеченная из пласта, в характерном случае содержит  $\leq 40000$  ч./млн  $H_2S$ , чаще всего -  $\leq 2000$  ч./млн  $H_2S$ , и обычно она является слабокислой с значением pH, лежащим в диапазоне от примерно 5 до примерно 6.  $H_2S$  может присутствовать в нескольких формах, включающих  $H_2S$ , растворенный в жидкости,  $H_2S$  в форме меркаптановой серы и  $H_2S$ , содержащийся в парах, однако большая его часть в характерном случае присутствует в форме содержания  $H_2S$  в паре, в частности - в высоких концентрациях, и высвобождение  $H_2S$  в парообразной или газообразной форме является особенно токсичным и опасным.

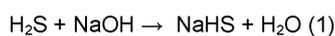
Обычно большая часть  $H_2S$ , содержащегося в жидкости на основе углеводородов, находится в газообразной или парообразной форме. Газообразный  $H_2S$  обладает значительно большей растворимостью в жидкостях на основе углеводородов, чем в воде, и при высоких давлениях, при которых сырая нефть находится под землей, сырая нефть может содержать тысячи и десятки тысяч ч./млн  $H_2S$ . Однако, если нефть переместить под давление внешней среды или атмосферное давление, большая часть содержащегося в ней газообразного  $H_2S$  может выделиться из сырой нефти по закону Генри, и поэтому возникает необходимость удалить  $H_2S$  и предотвратить его выделение. Количество растворимого и газообразного  $H_2S$ , которое может содержаться в водных растворах, меньше, чем количество, которое может содержаться в жидкостях на основе углеводородов, однако он все же может присутствовать в количестве, равном сотням и тысячам ч./млн, и загрязненные водные растворы в характерном случае содержат  $\leq 1000$  ч./млн  $H_2S$ . В целом,  $H_2S$  является кислотным соединением, сырая нефть, извлекаемая из пласта и содержащая характерное количество  $H_2S$ , например -  $\leq 2000$  ч./млн, которое преимущественно находится в форме газа, растворенного в сырой нефти, имеет умеренно кислый pH, лежащий в диапазоне от примерно 5 до примерно 5,5. Газообразный  $H_2S$  не существует в растворе при значениях pH больше примерно 7.

Существует много известных способов удаления серосодержащих соединений, включая  $H_2S$ , из сырой нефти и других жидкостей. Например, в публикации M. N. Sharak et al., Removal of Hydrogen Sulfide from Hydrocarbon Liquids Using a Caustic Solution, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 37:791-798, 2015, обсуждается, что: известные способы включают способы с использованием аминов, включающие обработку моноэтаноламином (MEA; от англ.: monoethanolamine), триэтиламином и т.п., способы с использованием щелочного материала; способы с использованием оксида железа, оксида цинка, молекулярного сита, гидроксида калия и способ гидродесульфурзации; аминная обработка обычно является наиболее экономически выгодным выбором для десульфурзации газа, если в нем

присутствуют значительные количества кислых газов; удаление сероводорода с использованием раствора гидроксида натрия является широко распространенной технологией в прикладных задачах, связанных с рафинированием нефти; способ промывки щелочью обычно используют в качестве предварительной стадии при десульфуризации жидких углеводородов; и поскольку растворитель, используемый в этом способе, невозможно легко регенерировать, то скрубберы щелочной очистки чаще всего используют в тех случаях, когда необходимо обработать небольшие объемы кислого газа ( $H_2S$ ).

Снижение содержания  $H_2S$  обеспечивают стандартным способом аминной обработки, в котором используют амин, такой как моноэтаноламин (МЕА) или триэтиламин, для обработки  $H_2S$  в сырой нефти. Однако в случае стандартного способа аминной обработки, несмотря на то, что вначале можно удалить  $H_2S$  или снизить его содержание, сера, содержащаяся в обработанной нефти, с течением времени может нежелательно превратиться обратно в  $H_2S$ , особенно в тех случаях, когда обработанную нефть нагревают. Сходным образом также известно, что существуют бактерии, которые поглощают соединения серы и поэтому могут снижать содержание серосодержащих загрязнителей в жидкостях на основе углеводородов или в загрязненных водных растворах. Тем не менее, когда бактерии погибают и разлагаются, сера нежелательно выделяется обратно в жидкости на основе углеводородов или в загрязненные водные растворы.

Традиционная щелочная обработка, используемая для удаления  $H_2S$  из сырой нефти, включает использование щелочных водных растворов, содержащих до 20 мас.% NaOH. Воду и щелочной материал используют для экстракции  $H_2S$  из сырой нефти в раствор, в котором при высоких значениях pH  $H_2S$  диссоциирует с образованием иона  $HS^-$ , что сдвигает равновесие газообразного  $H_2S$  из нефти в воду. Затем  $HS^-$  может прореагировать, например, с натрием с образованием NaHS (бисульфида натрия) или с  $S^{2-}$  с образованием  $Na_2S$  (сульфида натрия) плюс вода в качестве побочного продукта согласно следующим уравнениям:



В целом, стандартные способы щелочной обработки ограничены применением щелочных растворов с концентрацией NaOH не более 20 мас.%, поскольку стандартные способы разработаны и предназначены для того, чтобы частично обеспечить жидкостно-жидкостную экстракцию и частично химическую реакцию преобразования газообразного  $H_2S$  в твердые серосодержащие соединения. Обычно подразумевается, что необходимо некоторое количество воды для обеспечения контакта химических реагентов с сырой нефтью или другой жидкостью на основе нефти. Большие количества воды, содержащиеся в стандартных растворах для щелочной обработки, обеспечивают более высокий уровень жидкостно-жидкостной экстракции. Также известно, что использование избыточных количеств NaOH может испортить сырую нефть и повредить металлические компоненты, используемые для обращения с сырой нефтью, такие как трубы и резервуары.

Кроме того, часть  $H_2S$  может преобразоваться в газообразный диоксид серы ( $SO_2$ ), например при перемешивании, которое позволяет воздуху, содержащему кислород, проникнуть в нефть, и диоксид серы может выделиться из обработанной жидкости на основе нефти в зависимости от давления, под которым находится обработанная жидкость. В целом, гидроксиды, включая NaOH, являются восстановителями и не приводят к образованию диоксида серы или элементарной серы, если обработанная жидкость на основе углеводородов не подвергается воздействию воздуха. Однако, если нефть подвергается воздействию воздуха, то сульфид/бисульфид может окислиться до  $SO_2$  или до элементарной серы. Все молекулы сульфидов имеют одну и ту же степень окисления (-2), и NaOH не изменяет степень окисления. Сходные реакции могут происходить с другими гидроксидными, включенными в раствор для обработки. В отношении газообразного диоксида серы ( $SO_2$ ) и любых других газов, которые могут выделиться из обработанной сырой нефти, в качестве меры безопасности может потребоваться обеспечить определенное свободное пространство в замкнутой цистерне или другом замкнутом резервуаре для транспортировки обработанной жидкости, чтобы гарантировать то, что давление не станет слишком высоким.

Авторы настоящего изобретения недавно предложили другой способ обработки, описанный в предварительной заявке на патент США № 62/539699 и в международной заявке PCT/US 2018/050913, для эффективного удаления серосодержащих соединений, включая  $H_2S$ , из жидкостей на основе углеводородов, в том числе из сырой нефти, и из загрязненных водных растворов, в котором используют водный раствор для обработки, преимущественно содержащий высокую концентрацию одного или более гидроксидов, таких как гидроксид натрия (NaOH) и гидроксид калия (KOH), суммарное количество гидроксидов составляет от 35 до 55 мас.% и предпочтительно оно равно по меньшей мере 45 мас.% от массы раствора для обработки, который эффективно реагирует с  $H_2S$  с преобразованием его в нетоксичные соединения. Такой раствор для обработки согласно недавнему предложению является сильнощелочным с значением pH, лежащим в диапазоне от 13 до 14. В этом способе обработки раствор для обработки добавляют к жидкостям на основе углеводородов или к водным растворам, подлежащим обработке, в соответствующих дозах, которые зависят от многих факторов, и гидроксид (или гидроксиды), содержащийся в растворе, эффективно снижает содержание  $H_2S$  и других серосодержащих соединений до допустимых

уровней за относительно короткие периоды времени и без каких-либо значимых вредных влияний на жидкости на основе углеводов или нефти или на загрязненные водные растворы. Недавно предложенный раствор для обработки может дополнительно включать один или более других компонентов, выбранных в зависимости от конкретных характеристик жидкостей, подлежащих обработке, и других факторов, связанных со способом очистки, однако высокая концентрация гидроксида (или гидроксидов) и эффективное удаление  $H_2S$  гидроксидами является основным аспектом недавней заявки.

Недавно предложенный авторами настоящего изобретения способ обработки основан на их открытии, состоящем в том, что стандартные способы обработки, в которых используют водный раствор, содержащий до 20 мас.% NaOH, не эффективен в отношении удаления  $H_2S$ , и что содержание  $H_2S$  в загрязненных жидкостях можно значительно более эффективно снизить с использованием предложенного ими раствора для обработки, содержащего значительно более высокую суммарную концентрацию одного или более гидроксидов. Недавно предложенный авторами настоящего изобретения способ обработки не является способом промывочного типа, а включает быстрые химические реакции, которые значительно снижают массоперенос газа в водную фазу. Этот способ обработки отличается от стандартных способов обработки для снижения содержания  $H_2S$  в жидкостях на основе углеводов тем, что начальное количество воды, добавляемое с раствором для обработки, снижается по существу до минимального эффективного количества.

Несмотря на то, что известно, что газообразный  $H_2S$  является более растворимым в нефти, чем в воде, и что стадией, лимитирующей удаление  $H_2S$  из сырой нефти, в характерном случае является массоперенос  $H_2S$  из нефтяной фазы в водную фазу, авторы настоящего изобретения открыли, что:

1) аспект жидкостно-жидкостной экстракции стандартных способов на самом деле не так важен, как аспект химической реакции, например, потому что начальная растворимость  $H_2S$  в воде, согласно закону Генри является низкой;

2) большие количества воды, используемые в растворах для водной обработки согласно стандартным способам, также выполняют функцию разбавления NaOH и переноса  $H_2S$  из углеводородной жидкости в воду без удаления  $H_2S$ , что нежелательно, поскольку это замедляет процесс, необходимый для получения ионизированных  $HS^-$  и  $S^{2-}$  ионов, который обеспечивает переход большего количества  $H_2S$ , содержащегося в нефтяных жидкостях, в раствор; и

3) он является более экономически выгодным и эффективно удаляет  $H_2S$ , преимущественно за счет процесса химической реакции и в меньшей степени за счет жидкостно-жидкостной экстракции.

Авторы настоящего изобретения также открыли, что поскольку в химических реакциях, происходящих между гидроксидами и  $H_2S$ , например, согласно уравнениям (1) и (2), приведенным выше, образуется вода, то образовавшаяся вода после ее возникновения может легко диффундировать через жидкость на основе углеводов, поскольку щелочной раствор проявляет высокую тенденцию у миграции во многих жидкостях на основе углеводов, и диффузия может также ускоряться при перемешивании и/или при нагревании обработанных жидкостей. Соответственно, они определили, что нет необходимости в добавлении значительного количества воды в процесс обработки, кроме воды, содержащейся в растворе для обработки, для эффективной обработки жидкости на основе углеводов с целью удаления серосодержащих соединений, в том числе  $H_2S$ , и других загрязняющих веществ. Что касается открытия 1) авторов настоящего изобретения, то следует отметить, что уравнение (2), приведенное выше, является обратимым, так что большие количества воды гидролизуют сульфид натрия ( $Na_2S$ ) обратно до NaOH и NaHS. Другими словами, уравнение (2) в обратном направлении является реакцией гидролиза.

Способ обработки, недавно предложенный авторами настоящего изобретения, может включать использование только одного гидроксида, такого как гидроксид натрия (NaOH) или гидроксид калия (KOH), но может также включать использование комбинации гидроксидов для проведения более полной реакции с большей частью или всеми сульфидами в жидкостях на основе нефти, с учетом того, что существует более 300 видов соединений серы, хотя сероводород ( $H_2S$ ) безусловно является основным загрязнителем, который необходимо удалять. Например, некоторые другие виды нежелательных соединений серы включают этилмеркаптан ( $CH_3CH_2SH$ ), диметилсульфид ( $C_2H_6S$ ), изобутилмеркаптан ( $C_4H_{10}S$ ) и метилтиофен ( $C_5H_6S$ ). Гидроксид натрия очень эффективен при использовании в растворе для обработки, поскольку он не повреждает жидкости на основе нефти при использовании в соответствующих количествах и является относительно недорогим. Гидроксид калия более эффективен, чем гидроксид натрия, в реакции с некоторыми видами сульфидов. Соответственно способ обработки, в котором гидроксид калия (KOH) используют вместе с гидроксидом натрия, обеспечивает более полную реакцию со всеми сульфидами, содержащимися в жидкостях на основе углеводов, по сравнению с использованием только концентрированного раствора гидроксида натрия.

В примере способа обработки с целью очистки загрязненных жидкостей согласно недавнему предложению авторов раствор для обработки можно добавить в стандартной дозе, лежащей в диапазоне от 0,25 до 6,0 мл раствора для обработки на литр жидкости, подлежащей обработке, предпочтительно от 1,0 до 5,0 мл раствора для обработки на литр жидкости, подлежащей обработке, что соответствует от примерно 125 до примерно 3000 ч./млн гидроксида (или гидроксидов) в жидкости, подлежащей обработке, исходя из указанной концентрации гидроксида (или гидроксидов) в растворе. Указанная стандартная

доза обычно эффективно снижает концентрации  $H_2S$  до безопасных, допустимых уровней. В некоторых жидкостях на основе углеводородов, таких как сырая нефть, возможны концентрации  $H_2S$  до 40000 ч./млн, хотя загрязненные водные растворы обычно имеют гораздо более низкую концентрацию  $H_2S$ , такую как 2000 ч./млн или менее. Если количество добавленного раствора для обработки меньше 0,25 мл/л жидкости, подлежащей обработке, может не быть достигнуто достаточное снижение концентрации  $H_2S$ , и реакции между раствором для обработки и сульфидными соединениями, содержащимися в жидкости на основе углеводородов, могут не протекать быстро и/или эффективно. Если концентрация  $H_2S$  выше 40000 ч./млн, может потребоваться соответствующее повышение дозы недавно предложенного раствора для обработки, что может в целом включать возможность линейного масштабирования. Дозы, превышающие 6,0 мл раствора для обработки на литр жидкости, подлежащей обработке, обычно не приводят к дополнительному снижению уровней  $H_2S$  в обработанных жидкостях, в которых время реакции не является определяющим фактором, но могут выгодно сократить требуемое время реакции, если это желательно.

В пределах указанного стандартного диапазона доз наиболее подходящую дозу раствора для обработки, которую необходимо добавить к загрязненной жидкости во время осуществления способа обработки, можно определить на основании нескольких факторов, например - количества  $H_2S$  и других загрязняющих веществ в жидкости, которую необходимо очистить, других характеристик жидкости, в том числе ее вязкости и плотности в градусах API (термин API при использовании в контексте настоящего изобретения является аббревиатурой Американского института нефти (American Petroleum Institute)), желаемой скорости или времени реакции, конкретного желаемого результата, в том числе могут ли формироваться осадки и удаляться из жидкости, и будет ли обрабатываемая жидкость перемешиваться и/или нагреваться во время процесса обработки. Например, перемешивание с умеренной или высокой скоростью с целью быстрого распределения раствора для обработки по всей обрабатываемой жидкости может сократить необходимое время реакции на 50%, тогда как в случае некоторых высоковязких жидкостей, таких как топливо для судовых двигателей (бункеровочное топливо), может потребоваться нагревание для обеспечения надлежащего распределения в них раствора для обработки. Подходящую дозу можно по существу линейно масштабировать в зависимости от большинства или всех различных характеристик в пределах стандартного диапазона доз.

Выгодным является то, что недавно предложенный способ обработки в целом является экономически выгодным и эффективным, поскольку добавляемое количество раствора для обработки лежит в пределах указанного стандартного диапазона доз, независимо от того, является ли добавленное количество раствора для обработки наиболее подходящей дозой для конкретной жидкости, подлежащей обработке или нет. Кроме того, в некоторых ситуациях может быть желательным использование больших количеств раствора для обработки, и обычно это не создает значительных проблем или осложнений, хотя высокие дозы в целом имеют тенденцию вызывать образование осадка (или осадков) и его выпадение из обработанных жидкостей, что может быть нежелательным для настоящего изобретения, в котором пытаются избежать выпадения осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. из обрабатываемой жидкости в течение определенного периода времени. Например, авторы настоящего изобретения также определили, что если к жидкости, подлежащей обработке, преднамеренно добавить избыточную дозу недавно предложенного раствора для обработки, например - дозу, которая в 2-5 раз превышает стандартные дозы, указанные выше, то это с большой вероятностью вызовет выпадение удаляемых загрязнений и прочих загрязнений, содержащихся в обрабатываемой жидкости, в осадок из обрабатываемой жидкости, что может быть желательным в некоторых ситуациях. Также в зависимости от того, какой избыток раствора для обработки использован относительно стандартной дозы, возможно образование различных осадков, которые отделяют от обрабатываемой жидкости, так что результат можно контролировать желаемым образом; например, превышение стандартной дозы гидросульфида натрия, такого как  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , может привести к выпадению осадка из обрабатываемой жидкости согласно реакции (2), приведенной выше, тогда как при более высокой дозе, которая в 3-5 раз превышает стандартную дозу, возможно выпадение в осадок элементарной серы из обрабатываемой жидкости. С другой стороны, избыточное дозирование гидроксидов в процесс обработки повышает стоимость обработки, но обычно не оказывает значимых неблагоприятных эффектов на обрабатываемые жидкости на основе углеводородов и водные растворы. Тем не менее, применение раствора в очень большом избытке, например в 10 раз превышающем нормальное количество, может придать обрабатываемой жидкости на основе нефти щелочность, что может привести к повреждению металлов, таких как сталь и алюминий, используемых для хранения и транспортировки обработанных жидкостей.

Время реакции в недавно предложенном авторами настоящего изобретения способе обработки в характерном случае лежит в диапазоне относительно коротких периодов времени, например - от 15 мин до 24 ч после добавления раствора для обработки к обрабатываемой жидкости в указанной дозе, независимо от того, является жидкость, подлежащая обработке, жидкостью на основе углеводородов, такой как сырая нефть, или загрязненным водным раствором. В течение этого периода времени гидроксид (или гидроксиды), содержащийся в растворе, снижает концентрации  $H_2S$  и других серосодержащих загрязнений до безопасных, допустимых уровней, таких как 5 ч./млн или менее, причем без образования или вы-

деления каких-либо особо вредных веществ. Например, если раствор для обработки содержит гидроксид натрия (NaOH) в качестве основного гидроксида, например - по меньшей мере 90% от всех гидроксидов в растворе, то большая часть  $H_2S$ , например - по меньшей мере 60%, преобразуется в бисульфид натрия (NaHS) согласно реакции (1), приведенной выше, который остается растворенным в обработанной нефтяной жидкости и не создает значимых проблем, которые могут потребовать решения. Кроме того, часть  $H_2S$  может быть преобразована в газообразный диоксид серы ( $SO_2$ ), который может выделиться из обработанной жидкости на основе нефти, в зависимости от давления, под которым находится обработанная жидкость.

Очень желательным является то, что недавно предложенный способ обработки в целом не является обратимым в отношении  $H_2S$  и других серосодержащих загрязнений, которые были удалены; например, даже если обработанную жидкость оставляет нагретой до 180°F в течение периода, равного нескольким дням или неделям, то все удаленные соединения серы, оставшиеся в обработанных жидкостях, не преобразуются обратно в  $H_2S$ . Некоторые стандартные способы обработки для удаления  $H_2S$  являются нежелательно обратимыми, в том числе стандартный способ аминной обработки, в котором используют амин, такой как MEA или триазин, для обработки  $H_2S$  в сырой нефти. Например, в случае стандартного способа аминной обработки, хотя  $H_2S$  можно вначале удалить или снизить его концентрацию до допустимых уровней, сера, содержащаяся в обработанной нефти, может нежелательно превратиться обратно в  $H_2S$  с течением времени, особенно, если обработанную нефть нагревают. В противоположность этому, если сырая нефть, которая вначале содержала примерно 1000 ч./млн  $H_2S$ , была обработана способом обработки с использованием раствора для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения в дозе, равной 3 мл/л нефти, и содержание  $H_2S$  снизили до примерно 0 ч./млн, и из нефти по существу не выпала в осадок сера, то после нагревания обработанной сырой нефти до температуры, лежавшей в диапазоне от 180 до 300°F (или от 82,2 до 148,9°C), в течение периодов времени, равных нескольким часам, дням или неделям, полученная нефть все еще содержала примерно 0 ч./млн  $H_2S$ . По существу ни одно серосодержащее соединение, содержавшееся в обработанной жидкости, не превратилось обратно в  $H_2S$ .

Недавно предложенный способ обработки можно удобно осуществить по существу везде, где могут присутствовать загрязненные жидкости, например - во вскрытых нефтеносных пластах, в транспортных танкерах или других резервуарах, в которых транспортируют жидкости, в устье скважины, через которое жидкости извлекают из пласта, в открытых или закрытых цистернах, в замкнутом трубопроводе, через который транспортируется загрязненная вода или другая жидкость и т.д.

Хотя известные способы удаления серосодержащих соединений, в том числе  $H_2S$ , из жидкостей на основе углеводородов и водных растворов, в частности способы и растворы для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, в целом являются эффективными в отношении удаления  $H_2S$  и других загрязнений из жидкостей, они по-прежнему могут быть усовершенствованы, в частности в отношении предотвращения выпадения осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. из обработанных жидкостей. В данной области техники сохраняется потребность в растворах для обработки и в способах обработки для удаления серосодержащих соединений, включающих  $H_2S$ , из сырой нефти, других жидкостей на основе углеводородов и из загрязненных водных растворов, причем эти растворы для обработки и способы обработки должны быть усовершенствованы в отношении их эффективности для полного удаления сульфидных соединений и в отношении их эффективности для быстрого удаления сульфидных соединений по разумной цене, причем по существу без выпадения осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. из обработанных жидкостей. Также существует потребность в гибкости в отношении возможности осуществлять способ обработки, по существу, в любом месте, например непосредственно в устье скважины или на нефтяном месторождении, где добывают сырую нефть, во время транспортировки сырой нефти на нефтеперерабатывающий завод или в другом месте.

### **Сущность изобретения**

Задачей настоящего изобретения является удовлетворение указанных потребностей в области техники.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения раствор для обработки и способ обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения модифицированы так, что они включают другие компоненты, или их используют в комбинации с другими компонентами, которые в целом не участвуют в удалении  $H_2S$  и других загрязнений, но способствуют тому, чтобы из обработанных жидкостей на основе углеводородов или загрязненных водных растворах не выпадали осадки, твердые отложения и т.п. в течение периода времени, равного нескольким часам, дням или месяцам. Особенно важным является то, что согласно первому аспекту настоящего изобретения соответствующее количество одной или более органических кислот, таких как фульвовая кислота и гуминовая кислота, добавляют к обрабатываемым жидкостям совместно с соответствующей дозой раствора для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения. Применение органической кислоты (или кислот) совместно с недавно предложенным раствором для обработки не только снижает концентрацию нежелательных загрязнений, в том числе  $H_2S$ , в обрабатываемых жидкостях безопасным, регулируемым и эффективным образом до уровней, признанных безопасными или ниже, но и обеспечивает это без вы-

падения осадка (или осадков), твердых отложений и т.п., даже если жидкости обрабатывают, транспортируют и хранят в течение периода времени, равного нескольким часам, дням или неделям.

В способе обработки согласно первому аспекту настоящего изобретения удаляемые сульфидные соединения обычно остаются в обработанных жидкостях, но в форме других соединений серы, которые не являются токсичными или в высшей степени опасными, в отличие от  $H_2S$  до удаления.

В способе обработки согласно первому аспекту настоящего изобретения органическую кислоту (или кислоты) и недавно предложенный раствор для обработки можно добавить к обрабатываемой жидкости по отдельности или, в качестве альтернативы, органическую кислоту (или кислоты) можно добавить к недавно предложенному раствору для обработки с получением модифицированного раствора для обработки, который затем в соответствующей дозе добавляют к обрабатываемой жидкости. Альтернативный подход является более удобным с практической точки зрения, поскольку модифицированный раствор для обработки можно приготовить заранее в любом удобном месте, транспортировать в одном контейнере в другое место, где его добавляют к обрабатываемой жидкости, и это обеспечивает возможность добавления всех компонентов к обрабатываемой жидкости в форме одной дозы. Кроме того, испытание показывает, что даже в том случае, когда несколько компонентов смешивают друг с другом с получением модифицированного раствора для обработки и хранят модифицированный раствор в течение месяца или около того, не происходит заметных изменений состава модифицированного раствора, и он остается эффективным для использования в очищаемых загрязненных жидкостях на основе углеводородов и в загрязненных водных растворах.

В способе обработки согласно первому аспекту настоящего изобретения стандартная доза недавно предложенного авторами настоящего изобретения раствора для обработки, то есть доза, лежащая в диапазоне от 0,25 мл до 6,0 мл/л обрабатываемой жидкости, предпочтительно в диапазоне от 1,0 мл до 5,0 мл/л обрабатываемой жидкости эффективна в отношении безопасного и экономически выгодного снижения концентраций  $H_2S$  и других загрязняющих веществ до допустимых уровней в течение периода времени, лежащего в диапазоне от 15 мин до 24 ч, без создания значительных проблем с обработанными жидкостями, по существу так же, как в недавно предложенном способе обработки. Наиболее подходящая доза в указанном диапазоне и в этом случае будет основана на специфических характеристиках обрабатываемой жидкости и на других факторах, указанных выше. Однако согласно первому аспекту настоящего изобретения соответствующее количество органической кислоты (или кислот) также добавляют к обрабатываемой жидкости в дозе, которая в характерном случае приводит к концентрации органической кислоты (или кислот) в обрабатываемой жидкости, лежащей в нормальном диапазоне от 0,01 до 10 ч./млн, предпочтительно от 0,1 до 3 ч./млн, если жидкость является жидкостью на основе углеводородов или загрязненным водным раствором. В этом диапазоне наиболее подходящая доза органической кислоты (или кислот), как и наиболее подходящая доза недавно предложенного раствора для обработки, в основном зависит от:

- 1) содержания  $H_2S$  и других серосодержащих загрязнений в обрабатываемой жидкости;
- 2) вязкости жидкости и
- 3) допустимого времени реакции раствора для обработки с обрабатываемой жидкостью, хотя нагревание и/или перемешивание обрабатываемой жидкости снизит вязкость жидкости и также снизит количество времени, необходимого для надлежащего снижения концентрации  $H_2S$  и других загрязнений в жидкости.

Дозу органической кислоты (или кислот) можно по существу линейно масштабировать в указанном диапазоне на основании этих факторов.

В недавно предложенном способе обработки, в котором к обрабатываемой жидкости добавляют только стандартную дозу раствора для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, из обрабатываемых жидкостей может выпасть мало осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. (или они вообще не выпадают), однако даже малые количества осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. могут быть нежелательными или недопустимыми в некоторых ситуациях. Однако в способе согласно первому аспекту настоящего изобретения органическая кислота (или кислоты), которые также добавляют к обрабатываемым жидкостям, обеспечивают то, что из обрабатываемых жидкостей по существу не выпадают осадок (или осадки), твердые отложения и т.п., даже если их обрабатывают, транспортируют и/или хранят в течение определенного периода времени, например в течение нескольких часов, дней или недель. Кроме того, если существует повышенная вероятность выпадения осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. из обрабатываемой жидкости, например, если обрабатываемая жидкость имеет особенно высокое содержание  $H_2S$  и других сульфидов, требующее более высокой дозы раствора для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, и/или если обрабатываемая жидкость имеет высокое содержание волокнистых компонентов, таких как органическое вещество, к обрабатываемой жидкости можно добавить увеличенное количество органической кислоты (или кислот), выходящее за пределы нормального диапазона от 0,01 до 10 ч./млн, предпочтительно от 0,1 до 3 ч./млн, чтобы обеспечить по существу отсутствие выпадения осадка (или осадков), твердых отложений и т.п.

Конкретным применением, в котором очень важно, чтобы из обработанных жидкостей на основе

углеводородов не выпадали осадки, твердые отложения и т.п., является случай, когда сырую нефть непосредственно из пласта транспортируют в цистерне автомобиля или в другом резервуаре к магистральному трубопроводу, который транспортирует сырую нефть на нефтеперерабатывающий завод. В магистральном трубопроводе обычно не приемлема сырая нефть, содержащая более 5 ч./млн  $H_2S$ . При обработке сырой нефти стандартной дозой раствора для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения можно эффективно снизить содержание  $H_2S$  до 5 ч./млн или ниже, однако вполне вероятно выпадение или отложение некоторого количества осадков и/или твердых отложений на поверхностях цистерны автомобиля или другого резервуара, в котором транспортируется сырая нефть, что может быть нежелательным. Однако при дополнительном добавлении соответствующего количества органической кислоты (или кислот) к обрабатываемой жидкости согласно первому аспекту настоящего изобретения обеспечивается, по существу, полное отсутствие выпадения осадков или твердых отложений из обрабатываемых жидкостей на основе углеводородов, включая сырую нефть. Важно, что раствор для обработки и способ по настоящему изобретению не оказывают каких-либо вредных эффектов на обрабатываемые жидкости, но значительно улучшают некоторые характеристики обработанной жидкости, кроме снижения концентраций  $H_2S$  и других загрязнений до безопасных, допустимых уровней. Например, обработанная жидкость на основе углеводородов, такая как сырая нефть, не только будет иметь концентрации  $H_2S$ , сниженные по существу до нуля, но также будет иметь, по существу, нейтральный pH, равный примерно 7, так что она будет создавать меньше проблем с транспортировочным резервуаром, магистральным трубопроводом и в процессе перегонки по сравнению с необработанной сырой нефтью, которая обычно содержит до 2000 ч./млн  $H_2S$  и имеет слабокислый pH в диапазоне от 5 до 5,5. Кроме того, испытание, проведенное на обработанной сырой нефти, показывает, что содержание компонентов легких фракций обработанной сырой нефти, включающих бензол, обычно улучшается, т.е. несколько увеличивается, за счет процесса обработки. Более того, обработанная сырая нефть, имеющая улучшенные характеристики, обычно является более ценной, чем необработанная сырая нефть, и ее можно продавать по более высокой цене, например от \$5 до \$10 за баррель. Хотя обработанная сырая нефть может содержать некоторые остаточные количества гидроксида (или гидроксидов), органической кислоты (или кислот) и/или других компонентов, добавленных во время процесса обработки, это не является особенно вредным для сырой нефти, транспортного резервуара и магистрального трубопровода.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения способ обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения дополнительно модифицирован посредством добавления также небольшого количества моноэтаноламина (МЕА;  $C_2H_7NO$ ) к обрабатываемой жидкости, совместно с соответствующими количествами недавно предложенного раствора для обработки и органической кислоты (или кислот), которые обсуждались в связи с первым аспектом настоящего изобретения. Соответствующее малое количество МЕА, добавляемое в способ обработки по настоящему изобретению, в характерном случае соответствует концентрации, лежащей в диапазоне от 0,5 до 15 ч./млн, предпочтительно от 1,0 до 10 ч./млн МЕА в обрабатываемой жидкости на основе углеводородов или в водном растворе. Опять-таки в этом диапазоне наиболее подходящая доза МЕА прежде всего зависит от нескольких факторов, например, от 1) содержания  $H_2S$  и других серосодержащих загрязнений в обрабатываемой жидкости; 2) вязкости обрабатываемой жидкости и 3) допустимого времени реакции раствора для обработки с обрабатываемой жидкостью, хотя отметим, что нагревание и/или перемешивание обрабатываемой жидкости в характерном случае снизит вязкость жидкости и также снизит время реакции, необходимое для достаточного снижения концентрации  $H_2S$  и других загрязнений в обрабатываемых жидкостях. Дозу МЕА обычно можно линейно масштабировать в указанном диапазоне на основании этих трех факторов.

МЕА, добавленный в малых количествах к обрабатываемым жидкостям согласно второму аспекту настоящего изобретения, функционирует как эффективное средство против образования твердых отложений и также является более эффективным в отношении удаления некоторых видов серосодержащих соединений, чем гидроксид (или гидроксиды) в недавно предложенном растворе для обработки. Соответственно способ обработки, включающий МЕА, согласно настоящему изобретению обеспечивает более полное удаление различных видов серосодержащих соединений.

Этот способ отличается от традиционного способа аминной обработки, в котором к жидкостям на основе углеводородов, таким как сырая нефть, в качестве основного компонента добавляют относительно большие количества МЕА для снижения концентрации  $H_2S$  в жидкостях на основе углеводородов. МЕА экзотермически реагирует с гидроксидом (или гидроксидами), таким как NaOH и KOH. Соответственно, чем выше доза МЕА, добавленная для обработки жидкости в способе обработки по настоящему изобретению, тем большее количество гидроксида (или гидроксидов) в недавно предложенном растворе для обработки, который также добавляют к обрабатываемой жидкости в качестве части процесса обработки, будет реагировать с МЕА, а не с  $H_2S$  и другими серосодержащими загрязнителями, содержащимися в обрабатываемой жидкости. Это будет непродуктивным и нежелательным. Соответственно лишь небольшое количество МЕА, лежащее в указанном диапазоне, в характерном случае добавляют в растворы для обработки согласно второму аспекту настоящего изобретения, то есть количество, достаточное для функционирования в качестве средства против образования твердых отложений, но не настолько большое, чтобы значительно снизить эффективность гидроксида (или гидроксидов) в отношении удаления

H<sub>2</sub>S и других серосодержащих загрязнений. Как и в случае органической кислоты (или кислот), MEA можно добавить к недавно предложенному раствору для обработки с получением модифицированного раствора для обработки, который затем добавляют к обрабатываемой жидкости, или MEA можно добавить к обрабатываемой жидкости отдельно от недавно предложенного раствора для обработки и от органической кислоты (или кислот). Опять-таки, даже если MEA добавляют к недавно предложенному раствору для обработки и хранят в течение месяца или около того, испытания показывают, что при этом не происходит заметного изменения содержания компонентов модифицированного раствора для обработки.

#### **Назначение описания изобретения**

Хотя приведенное ниже описание изобретения, предназначенное для широкого распространения, является подробным, чтобы обеспечить адекватность описания и способствовать пониманию изобретения, оно не должно восприниматься как ограничивающее суть патента, который должен охватывать изобретательский замысел во всех аспектах, независимо от того, каким образом он может быть позже воплощен посредством изменения формы или добавления дальнейших усовершенствований.

Формула изобретения, приведенная в конце описания, служит этой цели, поскольку она соответствует требованию указывать усовершенствования, комбинации и способы, в которых обнаруживаются изобретательские замыслы.

#### **Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения**

##### **Растворы для обработки и способы обработки - иллюстративные варианты осуществления**

Согласно иллюстративным вариантам осуществления настоящего изобретения предложены растворы для обработки и способы обработки, в которых растворы для обработки используют для обработки жидкостей на основе углеводородов или нефти, таких как сырая нефть, дизельное топливо и т.п., а также для обработки загрязненных водных растворов, таких как вода, извлекаемая из подземных пластов совместно с сырой нефтью и природным газом, с целью снижения концентрации сероводорода (H<sub>2</sub>S), других серосодержащих соединений и прочих загрязнений, содержащихся в этих жидкостях, до допустимых уровней с одновременным обеспечением по существу полного отсутствия выпадения осадков, твердых отложений и т.п. из обработанных жидкостей в течение периода времени, равного часам, дням или месяцам.

Удаление H<sub>2</sub>S является главным фокусом и преимуществом растворов для обработки и способов обработки согласно иллюстративным примерам осуществления настоящего изобретения, поскольку H<sub>2</sub>S является очень токсичным и коррозионным веществом, обычно содержится в повышенных концентрациях в сырой нефти и природном газе, извлекаемых из подземных пластов, и в водных растворах, извлекаемых из подземных пластов совместно с сырой нефтью или природным газом, и допустимое содержание H<sub>2</sub>S в жидкостях на основе углеводородов и водных растворах жестко ограничено и регламентировано. Недавно предложенные авторами настоящего изобретения раствор для обработки и способ обработки являются очень эффективными и экономически выгодными в отношении снижения концентрации H<sub>2</sub>S в жидкостях на основе углеводородов и загрязненных растворах, как описано в публикации PCT/US 2018/050913. Однако кроме удаления H<sub>2</sub>S, в некоторых ситуациях также очень важно, чтобы вещества, образующиеся при удалении H<sub>2</sub>S и других серосодержащих соединений, а также других загрязнений, присутствующих в обрабатываемых жидкостях, не выделялись из обрабатываемых жидкостей в форме осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. во время обработки, транспортировки или хранения в течение определенных периодов времени, и это другой важный фокус настоящего изобретения. Конкретным применением, в котором очень важно, чтобы из обработанных жидкостей на основе углеводородов не выпадали осадки, твердые отложения и т.п., является случай, когда сырую нефть непосредственно из подземного пласта транспортируют в цистерне автомобиля или в другом резервуаре к магистральному трубопроводу, который транспортирует сырую нефть на нефтеперерабатывающий завод. Что касается обрабатываемых водных растворов, то такие растворы иногда используют в промышленных применениях, включающих бойлеры, холодильные установки, процессы дубления кожи, процессы с использованием древесной волокнистой массы и бумаги и т.п., где важно, чтобы из обработанных водных растворов не выпадали или в них не образовывались осадки, твердые отложения и т.п.

Раствор для обработки и способ обработки согласно иллюстративным примерам осуществления настоящего изобретения являются модификациями растворов для обработки и способов обработки, недавно предложенных авторами настоящего изобретения, как описано в публикации PCT/US 2018/050913, и в целом включают использование недавно предложенного раствора для обработки с целью эффективного снижения концентраций H<sub>2</sub>S и других загрязнений в жидкостях на основе углеводородов и водных растворах совместно с одним или более дополнительными веществами, функцией которых является предотвращение выделения удаляемых загрязнений и других загрязнений, содержащихся в обрабатываемых жидкостях, в форме осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. В способах обработки по настоящему изобретению используют соответствующее количество недавно предложенного раствора для обработки, и он обеспечивает снижение концентраций H<sub>2</sub>S и других загрязнений, содержащихся в обрабатываемых жидкостях, до допустимых уровней по существу так же, как описано в публикации PCT/US 2018/050913, тогда как дополнительное вещество (или вещества) добавляют в соответствующем количестве, и их функцией является обеспечение того, чтобы по существу ни одно из удаляемых загрязнений и

других загрязнений, содержащихся в обрабатываемых жидкостях, не выделилось из обрабатываемых жидкостей в форме осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. во время обработки, транспортировки или хранения этих жидкостей в течение определенных периодов времени. Согласно иллюстративному варианту осуществления настоящего изобретения такие дополнительные вещества прежде всего включают по меньшей мере одну органическую кислоту, такую как фульвовая кислота и гуминовая кислота. Если такую органическую кислоту (или кислоты) также добавляют к обрабатываемым жидкостям, даже в относительно низких концентрациях, например 3 ч./млн или менее, то они очень эффективно предотвращают выпадение осадков, твердых отложений и т.п. из обрабатываемых жидкостей. Другим веществом, которое также можно использовать в варианте осуществления способа обработки по настоящему изобретению, является моноэтаноламин (МЕА). Если его также добавляют к обрабатываемым жидкостям в относительно низких концентрациях, например 15 ч./млн или менее, то МЕА эффективно функционирует как агент, препятствующий образованию твердых отложений, и также выполняет другие полезные функции, включающие удаление некоторых других загрязняющих веществ, как указано в данной публикации.

Для полного понимания настоящего изобретения ниже приведены: (I) обсуждение недавно предложенных авторами настоящего изобретения раствора для обработки и способа обработки, раскрытых в публикации PCT/US 2018/050913, для удаления  $H_2S$  и других загрязняющих веществ, и (II) обсуждение вариантов осуществления раствора для обработки и способа обработки по настоящему изобретению, в которых дополнительное вещество (или вещества) используют совместно с недавно предложенными авторами настоящего изобретения раствором для обработки и способом обработки для обработки различных загрязненных жидкостей для снижения концентраций  $H_2S$  и других загрязняющих веществ в жидкостях с предотвращением образования осадка (или осадков), твердых отложений и т.п.

(I) Раствор для обработки и способ обработки согласно предложению авторов настоящего изобретения

Основные аспекты раствора для обработки и способа обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, раскрытому в публикации PCT/US 2018/050913, разъяснены выше, в том числе то, что раствор для обработки является раствором на водной основе, и прежде всего он может содержать один или более гидроксидов в общей высокой концентрации, лежащей в диапазоне от 35 до 55 мас.%, предпочтительно равной по меньшей мере 45 мас.%; что способ обработки является очень экономически выгодным и эффективным в отношении снижения концентрации  $H_2S$  и других загрязняющих веществ в жидкостях на основе углеводородов и водных растворах; что способ обработки включает стадии добавления стандартной дозы раствора для обработки, лежащей в диапазоне от 0,25 мл до 6,0 мл/л жидкости, подлежащей обработке, предпочтительно - в диапазоне от 1,0 мл до 5,0 мл/л жидкости, подлежащей обработке, что соответствует содержанию гидроксида (или гидроксидов) в жидкости, подлежащей обработке, лежащему в диапазоне от примерно 125 до 3000 ч./млн, и проведения реакции раствора для обработки с жидкостью, подлежащей обработке, в течение периода времени, лежащего в диапазоне от 15 мин до 24 ч; что в некоторых ситуациях может быть желательным добавление избыточно высоких доз раствора для обработки к обрабатываемым жидкостям, но при этом возникает тенденция к выпадению осадка (или осадков) и т.п. из обработанной жидкости, что может быть нежелательным для настоящего изобретения; и т.д. Некоторые дополнительные подробности относительно недавно предложенных раствора для обработки и способа обработки приведены ниже.

Опять-таки, наиболее подходящая или оптимальная доза недавно предложенного раствора для обработки в пределах указанного диапазона будет варьироваться, обычно с линейной масштабируемостью, на основании нескольких факторов. Двумя важными факторами являются конкретные загрязняющие вещества и концентрации загрязняющих веществ в жидкостях. Хотя  $H_2S$  является основным загрязняющим веществом, которое в характерном случае необходимо удалить из обрабатываемых жидкостей, таких как сырая нефть, может быть необходимым или желательным удалить также другие загрязняющие вещества, кроме  $H_2S$ , из жидкостей, и другие загрязняющие вещества могут также создавать сложности в отношении удаления  $H_2S$ . В целом, если обрабатываемая жидкость является средней или легкой сырой нефтью, и содержание  $H_2S$  является относительно низким, например от 20 до 100 ч./млн, то наиболее подходящая доза может лежать ближе к нижнему краю стандартного диапазона, тогда как, если содержание  $H_2S$  является относительно высоким, например от 20000 до 40000 ч./млн, наиболее подходящая доза может лежать ближе к верхнему краю стандартного диапазона, и наиболее подходящие дозы в случае средних концентраций  $H_2S$  будут, соответственно, средними значениями в стандартном диапазоне.

Другим важным фактором, особенно в случае некоторых жидкостей на основе углеводородов, является вязкость жидкости. Раствор для обработки имеет хорошие миграционные характеристики при добавлении его к загрязненным водным растворам или легкоподвижным, маловязким жидкостям на основе углеводородов, например к жидкостям с плотностью в градусах API, равной 33° или более, и он может легко диспергироваться в жидкостях после добавления к ним, хотя жидкости можно нагревать и/или перемешивать для повышения скорости и/или равномерности диспергирования, что снизит необходимое время реакции для удаления  $H_2S$ . В случае жидкостей на основе углеводородов средней вязкости с плотностью в градусах API, лежащей в диапазоне от примерно 23 до примерно 33°, смешивание посредством перемешивания при низких или умеренных скоростях, например в диапазоне от 100 до 500 об/мин, или

другим подходящим способом и/или нагревание до температур, лежащих ниже температуры вспышки жидкостей, способствует диспергированию раствора для обработки в жидкостях. В случае высоковязких жидкостей на основе углеводородов с плотностью в градусах API, равной 15° или менее, для достаточного диспергирования раствора для обработки в жидкостях обычно требуется нагревание до температур, лежащих ниже температуры вспышки жидкостей, совместно с перемешиванием. Различные типы углеводородных жидкостей включают легкую сырую нефть (плотность в градусах API  $\geq 31,1^\circ$ ), среднюю сырую нефть (плотность в градусах API от 23,3 до 31,1°), тяжелую сырую нефть (плотность в градусах API  $< 23,3^\circ$ ), бункеровочное топливо (плотность в градусах API равна примерно 6°), дизельное топливо (плотность в градусах API равна примерно 34°) и т.п. Жидкости на основе углеводородов с плотностью в градусах API менее 10° тяжелее воды являются исключительно вязкими и будут оседать на дно в воде. Что касается доз раствора для обработки, то, если жидкость на основе углеводородов содержит 2000 ч./млн H<sub>2</sub>S или менее, то для маловязких (плотность в градусах API равна 33° или более) жидкостей на основе углеводородов, таких как дизельное топливо, наиболее подходящая доза может лежать в диапазоне от 1 мл до 2 мл/л базовой жидкости, тогда как для средневязких жидкостей (плотность в градусах API в диапазоне от 20° до 30°), таких как легкая, средняя и тяжелая сырая нефть, наиболее подходящая доза может лежать в диапазоне от 2 мл до 3,5 мл/л жидкости на основе углеводородов, а для высоковязких жидкостей (плотность в градусах API равна 15° или менее), таких как бункеровочное топливо, наиболее подходящая доза может лежать в диапазоне от 5 мл до 6 мл/л жидкости на основе углеводородов.

Что касается допустимого времени реакции, то здесь нет особых ограничений, и раствор для обработки может реагировать в течение любого подходящего времени, например от 15 мин до 24 ч, при наиболее подходящей дозе, основанной на концентрации/количестве H<sub>2</sub>S, содержащемся в конкретной жидкости, и вязкости (плотности в градусах API) жидкости в способе обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения. Тем не менее, возможны ситуации, в которых время реакции ограничено, например ограничено временем, необходимым для транспортировки жидкости на основе углеводородов к желаемому месту для разгрузки после добавления раствора для обработки к жидкости, или ограничено, исходя из желаемой производительности процесса обработки, и т.д. В таких ситуациях дозу раствора для обработки, добавляемую к жидкости в процессе обработки, можно увеличить с превышением стандартной дозы, например увеличить до количества, которое обеспечит, по существу, полное удаление H<sub>2</sub>S, содержащегося в конкретной жидкости, за допустимое время реакции. Например, если нормальное время реакции, необходимое для полного удаления H<sub>2</sub>S, содержащегося в конкретной жидкости, равно 2 ч, а допустимое время реакции равно всего лишь 1 ч, то наиболее подходящей может быть доза, в два раза превышающая стандартную дозу, определенную на основании концентрации/количества H<sub>2</sub>S, содержащегося в конкретной жидкости, и вязкости жидкости. Опять-таки перемешивание и/или нагревание обрабатываемой жидкости также обычно сокращает требуемое время реакции.

Согласно исследованию, выполненному авторами настоящего изобретения, если сырую нефть, содержащую примерно 1000 ч./млн H<sub>2</sub>S, обрабатывали раствором для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, который содержал NaOH в количестве, составлявшем примерно 99% от общего количества гидроксидов, KOH в качестве оставшегося 1% гидроксидов, и общая концентрация гидроксидов в котором была равна примерно 50 мас.%, то при добавлении 0,25 мл раствора для обработки на литр сырой нефти требовалось примерно 12 ч для удаления H<sub>2</sub>S или снижения его концентрации до примерно 0 ч./млн, тогда как при добавлении 5 мл раствора для обработки на литр сырой нефти требовалось примерно 30 мин для снижения концентрации H<sub>2</sub>S до примерно 0 ч./млн. В другом исследовании, выполненном на той же сырой нефти, были получены по существу такие же результаты в случае, когда раствор для обработки, содержащий KOH в количестве, составлявшем примерно 99% от общего количества гидроксидов, NaOH в качестве оставшегося 1% гидроксидов, и общую концентрацию гидроксидов в растворе, равную примерно 50 мас.%, использовали в тех же дозах для обработки сырой нефти.

Осложняющим фактором при обработке природных жидкостей на основе углеводородов, таких как сырая нефть, и водных растворов, извлекаемых из подземных пластов совместно с сырой нефтью или природным газом, является то, что такие жидкости обычно имеют характеристики, варьирующиеся в широких пределах, что необходимо учитывать. Например, даже в случае одной и той же нефтяной скважины или газовой скважины сырая нефть и водные растворы, извлекаемые из нее, могут иметь характеристики, которые могут значительно варьироваться, например сырая нефть, добытая из данной скважины в определенное время определенного дня, может содержать количества H<sub>2</sub>S и различные типы и количества других загрязняющих веществ, которые будут значительно отличаться от их количества в сырой нефти, полученной из той же скважины в тот же день, но в другое время.

Согласно выгодному аспекту недавно предложенных раствора для обработки и способа обработки, определенную или стандартную композицию раствора для обработки можно использовать для обработки широкого спектра различных жидкостей на основе углеводородов или воды и для обработки жидкостей, имеющих характеристики, варьирующиеся в широких пределах. Например, добавление дозы раствора для обработки, лежащей в верхней половине стандартного диапазона доз, или даже добавление умеренно

избыточной дозы, превышающей стандартный диапазон доз, обычно обеспечивает снижение концентраций  $H_2S$  и других загрязняющих веществ до допустимых уровней и при этом не оказывает значительного неблагоприятного влияния на обрабатываемую жидкость. Соответственно может быть выгодным и/или удобным добавлять такие дозы стандартной композиции раствора для обработки к определенной жидкости для обеспечения достаточного снижения концентраций  $H_2S$  и других загрязняющих веществ до допустимых уровней, вместо того, чтобы тщательно анализировать данную жидкость и определять наиболее подходящую дозу раствора для обработки по результатам анализа. Хотя стоимость обработки может повыситься из-за использования дополнительного количества раствора для обработки, эти дополнительные расходы могут быть приемлемыми в некоторых ситуациях. С другой стороны, задачей настоящего изобретения является исключения образования и выпадения осадков из обрабатываемых жидкостей, поэтому использования слишком избыточных доз обычно следует избегать, и может быть желательным также повысить дозы органической кислоты (или кислот) и/или MEA при повышении дозы гидроксида (или гидроксидов) при обработке жидкости.

Хотя существует много различных распространенных гидроксидных соединений (ОН<sup>-</sup>), которые можно использовать в растворе для обработки согласно недавнему предложению, многие из них имеют нежелательные характеристики, в том числе они могут вносить другие загрязняющие вещества в обрабатываемые жидкости, что может потребовать дополнительной стадии (или стадий) удаления, повысить расходы и т.д. Например, железо, другие металлы, кальций, барий и хлориды мешают нагреванию и крекингу в процессах переработки нефти, и может потребоваться их удаление из обработанной сырой нефти перед ее перегонкой. С другой стороны, натрий, калий, магний и марганец допустимы в процессах переработки нефти, если их содержание не является слишком высоким, так что гидроксиды этих элементов можно использовать, если раствор для обработки используют для обработки сырой нефти. Например, выполненное исследование показало, что в случае сырой нефти с начальной концентрацией Na, равной примерно 8 ч./млн, которая содержит примерно 1000 ч./млн  $H_2S$ , после обработки с использованием 3 мл раствора для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения на литр сырой нефти, конечные концентрации были равны примерно 40 ч./млн для Na и 0 ч./млн для  $H_2S$ . Натрий не оказывает неблагоприятных эффектов в процессе рафинирования сырой нефти, поскольку концентрация натрия обычно  $\leq 250$  ч./млн. Гидроксид калия (KOH), гидроксид магния ( $Mg(OH)_2$ ) и гидроксид марганца ( $Mn(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_4$ ) являются другими подходящими гидроксидами для использования в недавно предложенном растворе для обработки при обработке сырой нефти. Для обработки загрязненных водных растворов существует меньше ограничений для гидроксидов, которые можно включить в недавно предложенный раствор для обработки, хотя цена обычно является важным фактором, а гидроксид натрия и гидроксид калия являются относительно дешевыми.

Использование комбинации гидроксидов является предпочтительным для более полной реакции или удаления большинства или всех сульфидов, содержащихся в жидкостях на основе углеводородов и в загрязненных водных растворах, поскольку существует более 300 типов сульфидов, и NaOH не является наиболее подходящим гидроксидом для удаления всех этих различных сульфидов. Безусловно, сероводород  $H_2S$  является обычно основным загрязняющим веществом, которое необходимо удалить. Гидроксид калия (KOH), например, более эффективен, чем гидроксид натрия, в реакции с некоторыми видами сульфидов. Соответственно, если раствор для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения содержит некоторое количество гидроксида калия (KOH) совместно с гидроксидом натрия, то раствор для обработки обеспечивает более полную реакцию со всеми соединениями серы, содержащимися в жидкостях на основе нефти, по сравнению с использованием раствора для обработки, содержащего только гидроксид натрия. Например, раствор для обработки согласно недавнему предложению может содержать смесь от 50 до 99,9 ч. NaOH и от 0,1 до 50 ч. KOH, при общей концентрации гидроксидов в растворе для обработки, лежащей в диапазоне от 35 до 55 мас.%, предпочтительно равной по меньшей мере 45 мас.%.

Кроме того, водные растворы различных гидроксидов замерзают при различных температурах, даже если растворы имеют одинаковые суммарные концентрации различных гидроксидов, и это может иметь важное значение. Например, если способ обработки необходимо осуществить при температурах окружающей среды, близких к 0°C или ниже, то может быть желательным использовать раствор для обработки, содержащий высокую суммарную концентрацию одного или более гидроксидов, лежащую в диапазоне от 35 до 55 мас.%, предпочтительно равную по меньшей мере 45 мас.%, при этом раствор для обработки имеет температуру замерзания ниже температуры окружающей среды, так что исключаются осложнения, связанные с температурой, такие как замерзание или желирование раствора для обработки и/или обрабатываемой жидкости; например раствор для обработки, содержащий KOH в качестве основного гидроксида, имеет температуру замерзания ниже температуры замерзания раствора для обработки, содержащего NaOH в качестве основного гидроксида.

Недавно предложенный раствор для обработки может содержать другие компоненты, опять-таки в зависимости от присутствия других загрязняющих веществ в обрабатываемых жидкостях, которые необходимо удалить, а также в зависимости от желаемых результатов процесса обработки. Эти другие компоненты также можно включить в раствор для обработки и в способ обработки по настоящему изобрете-

нию. Например, небольшое количество силиката, такого как силикат калия, можно добавить к раствору для обработки, чтобы обеспечить антибактериальную функцию, которая может быть желательной для уничтожения микробов, в частности микробов, питающихся серой. Например, от 2 до 10 мл водного раствора силиката калия, содержащего от 29 до 45 мас.% силиката калия в воде, также можно добавить на литр недавно предложенного раствора для обработки, содержащего высокую концентрацию гидроксида (или гидроксидов), и затем раствор для обработки, содержащий гидроксид (или гидроксиды) и силикат калия, можно добавить к жидкости, подлежащей обработке, в соответствующих дозах в пределах указанного стандартного диапазона доз. Альтернативно, к жидкости, подлежащей обработке, можно добавить соответствующие дозы раствора силиката калия и раствора для обработки. Силикат калия существует с различными соотношениями  $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ , но часто его представляют как  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ .

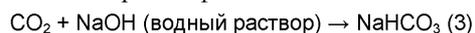
Другой подходящий антибактериальный агент или антибактериальные агенты можно использовать в дополнение к силикатам или в качестве альтернативы силикатам в зависимости от конкретной жидкости, подлежащей обработке. Например, можно добавить барий (Ba) в количестве  $\leq 100$  ч./млн к жидкости, подлежащей обработке, независимо от того, является она жидкостью на основе углеводов или водным раствором, и он выполнит антибактериальную функцию. Барий обычно является более подходящим для использования в более легких жидкостях на основе углеводов, в том числе в дизельном топливе, и для обработки водных растворов, тогда как силикат калия обычно является более подходящим для использования в более тяжелых жидкостях на основе углеводов, в том числе в сырой нефти. Кроме того, применение бария запрещено в тех жидкостях на основе углеводов, которые должны быть рафинированы, поскольку барий оказывает неблагоприятный эффект на процесс рафинирования. Поэтому барий не является предпочтительным для осуществления настоящего изобретения, если обработке подвергают жидкости на основе углеводов, такие как сырая нефть.

Другим компонентом, который можно включить в недавно предложенный авторами настоящего изобретения раствор для обработки или использовать совместно с ним, является бисульфит натрия ( $\text{NaHSO}_3$ ). При добавлении в относительно низкой концентрации, например от 0,001 до 0,05 ч./млн на литр обрабатываемой жидкости, бисульфит очень эффективен в отношении вытеснения растворенных газов, таких как метан ( $\text{CH}_4$ ), содержащихся в загрязненных водных растворах, во время их обработки и транспортировки с использованием автомобилей-цистерн, трубопроводов или другими способами, так что вытесненный газ можно уловить, собрать и продать. Это, конечно же, очень желательно и выгодно. Соответственно, например, если загрязненная сточная вода, образовавшаяся или полученная во время добычи метана/природного газа из скважины, содержит 5 об.% растворенного в ней метана/природного газа, то это может представлять собой значительное количество метана/природного газа, которое можно выделить, что существенно повысит общую производительность скважины. Водный раствор бисульфита натрия может быть высококонцентрированным, например от 70 до 90 мас.%, и его можно добавить к недавно предложенному раствору для обработки в соответствующем количестве, чтобы получить концентрацию, лежащую в диапазоне от 0,001 до 0,05 ч./млн на литр жидкости, подлежащей обработке. Хотя добавление бисульфита натрия может быть особенно подходящим для обработки водных растворов, его можно также добавить в раствор для обработки, используемый для обработки жидкостей на основе углеводов. Однако важно, что когда бисульфит натрия нужно использовать для обработки сырой нефти или других жидкостей на основе углеводов, для эффективного функционирования его следует добавлять в гидратированной форме, будь то порошок или жидкость.

Кроме того, жидкости на основе углеводов, такие как сырая нефть, и загрязненные водные растворы обычно содержат различные примеси и различные количества примесей, многие из которых необходимо или следует удалить совместно с  $\text{H}_2\text{S}$  и другими серосодержащими загрязняющими веществами. Эти примеси включают аммиак ( $\text{NH}_3$ ), газообразный диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), а также различные твердые примеси, включающие мертвое/разложившееся органическое вещество, общее содержание твердых взвешенных веществ (TSS; от англ.: total suspended solids) или "волокон", которые обычно включают различные минералы и другие неорганические вещества, присоединенные к углеводам, донный осадок и воду (BSW; от англ.: bottom sediment and water), тяжелые металлы и т.п. Аккумулированный аммиак может выделиться из обрабатываемой жидкости в форме газа, который является токсичным и нежелательным. Для удаления аммиака можно довести значение pH обрабатываемой жидкости до уровня, лежащего в диапазоне от 8,5 до 7,0, при котором аммиак преобразуется в ион аммония ( $\text{NH}_4^+$ ), и поэтому предотвращается выделение аммиака в газообразной форме. Такой уровень pH соответствует способу обработки согласно недавнему предложению, поскольку, например, при стандартных дозах раствора для обработки pH обработанной сырой нефти повышается до примерно 7,0. Однако снижение pH раствора для обработки может также повлиять на реакции между гидроксидом и  $\text{H}_2\text{S}$ . При pH ниже 7,0 ионы  $\text{S}^{2-}$  в жидкости преобразуются в ионы  $\text{HS}^-$ , которые на шаг ближе к  $\text{H}_2\text{S}$ , так что в жидкости может быть больше остаточного  $\text{H}_2\text{S}$  при понижении pH и меньше остаточного  $\text{H}_2\text{S}$  при повышении pH. Конечно же удаление  $\text{H}_2\text{S}$  является основным фокусом изобретения, и оно в характерном случае должно быть основным фактором при определении соответствующего pH обрабатываемой жидкости. Следует также отметить, что при значительной передозировке недавно предложенного раствора для обработки значение pH может превысить 9, и это увеличивает риск получения большего количества газообразного аммиака и образова-

ния и выпадения осадка (или осадков). Соответственно это является другой причиной, по которой дозу недавно предложенного раствора для обработки следует удерживать в пределах стандартного диапазона в связи с настоящим изобретением. Альтернативный подход к удалению аммиака из обрабатываемых жидкостей состоит в удалении аммиака из водной части жидкости с использованием способа ионного обмена.

Если жидкостью, подлежащей обработке, является сырая нефть, и она содержит значимое количество диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), это может повлиять на процесс обработки, поскольку гидроксид (или гидроксиды), содержащийся в недавно предложенном растворе для обработки, может реагировать с диоксидом углерода в присутствии следовых количеств воды согласно приведенному ниже уравнению (3), вследствие чего может потребоваться использовать дополнительное количество гидроксида (или гидроксидов) для обработки сырой нефти, например посредством повышения дозы недавно предложенного раствора для обработки, добавленной к сырой нефти.



Что касается волокнистых примесей в жидкостях, подлежащих обработке, то их можно удобно и эффективно удалить из жидкостей с использованием того же раствора для обработки и способа обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, которые используют для реакции с  $\text{H}_2\text{S}$  и другими серосодержащими соединениями, содержащимися в жидкости. Однако, как обсуждалось в публикации PCT/US 2018/050913, это может включать добавление более высокой дозы недавно предложенного раствора для обработки по сравнению со стандартной дозой, используемой для удаления  $\text{H}_2\text{S}$  и других сульфидных соединений, и/или добавление других веществ, которые вызывают образование осадков и т.п., например таких компонентов, как хлорид трехвалентного железа ( $\text{FeCl}_3$ ) и/или ионные полимеры. Например, добавление дозы, в от 2 до 5 раз превышающей стандартную дозу недавно предложенного раствора для обработки, к жидкости на основе углеводородов обычно вызывает выпадение серосодержащих соединений, волокнистых примесей и других примесей, оставшихся в обрабатываемой жидкости на основе углеводородов, в осадок из жидкости, если это желательно, тогда как добавление хлорида трехвалентного железа ( $\text{FeCl}_3$ ) и/или ионных полимеров к обрабатываемой жидкости может вызвать флокуляцию, которая захватывает/связывает загрязняющие вещества и вызывает их осаждение из обрабатываемых жидкостей. Конечно же, образование осадков противоречит одной из задач настоящего изобретения, которое должно обеспечивать удержание удаленных серосодержащих соединений и других загрязнений в обработанной жидкости в течение определенного периода времени без образования осадков, твердых отложений и т.п.

Сходным образом, иллюстративный вариант способа обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения может включать дополнительные стадии сбора, уничтожения и обработки осадков и/или газов, образующихся в реакциях между раствором для обработки и жидкостями на основе углеводородов. Однако, опять-таки, важным аспектом способа обработки с использованием модифицированного раствора для обработки по настоящему изобретению является то, что в очищаемых жидкостях по существу не образуются осадки, твердые отложения и т.п. во время их обработки, транспортировки и хранения в течение предварительно определенного периода времени, например от 30 мин до одного или более дней. Поэтому способ обработки по настоящему изобретению в характерном случае не требует стадий сбора, ликвидации и обработки осадков, выпадающих из обрабатываемых жидкостей, поскольку такие осадки, твердые отложения и т.п. не должны образовываться.

(II) Раствор для обработки и способ обработки по настоящему изобретению

Способ обработки по настоящему изобретению также включает использование дозы раствора для обработки согласно недавнему предложению, лежащей в пределах указанного стандартного диапазона, для эффективного снижения концентраций  $\text{H}_2\text{S}$  и других загрязняющих веществ в жидкостях до безопасных, допустимых уровней по существу таким же образом, как обсуждалось в публикации PCT/US 2018/050913, но кроме этого он включает использование дополнительного вещества (или веществ) для обеспечения того, что в обрабатываемых жидкостях не образуются и не выпадут из них осадок (или осадки), твердые отложения и т.п. во время обработки, транспортировки и хранения жидкостей в течение периодов времени, равных часам, дням и неделям, и не возникнут значительные проблемы с обработанной жидкостью. В способе обработки, включающем добавление недавно предложенного раствора для обработки в пределах стандартного диапазона доз к загрязненной жидкости, в характерном случае образуется мало осадка (или осадков), твердых отложений и т.п., или они вообще не образуются, но для гарантированного получения такого результата способ обработки по настоящему изобретению включает использование одного или более дополнительных веществ совместно с дозой недавно предложенного раствора для обработки, лежащей в пределах стандартного диапазона доз.

Дополнительное вещество (или вещества) для использования с недавно предложенным раствором для обработки согласно иллюстративному варианту осуществления настоящего изобретения может прежде всего включать одну или более органических кислот, таких как фульвовая кислота и гуминовая кислота. В способе обработки по настоящему изобретению органическую кислоту (или кислоты) можно добавить к обрабатываемой жидкости в соответствующем суммарном количестве, которое приводит к

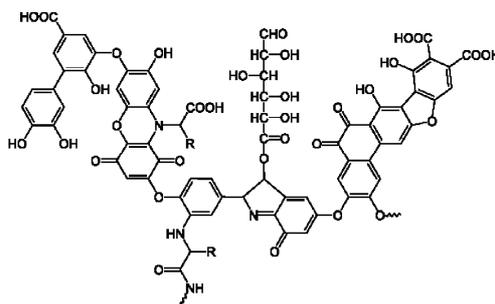
нормальной концентрации, лежащей в диапазоне от 0,01 до 10 ч./млн, предпочтительно от 0,1 до 3,0 ч./млн, в жидкости, независимо от того, является обрабатываемая жидкость жидкостью на основе углеродородов или загрязненным водным раствором. В пределах этого диапазона наиболее подходящая доза органической кислоты (или кислот), как и наиболее подходящая доза недавно предложенного раствора для обработки, преимущественно зависит от тех же трех факторов, которые обсуждались в связи с определением наиболее подходящей дозы недавно предложенного авторами настоящего изобретения раствора для обработки, то есть

- 1) от количества  $H_2S$  и других серосодержащих соединений в обрабатываемой жидкости;
- 2) от вязкости жидкости и
- 3) от допустимого времени для реакции раствора для обработки с обрабатываемой жидкостью, хотя нагревание и/или перемешивание обрабатываемой жидкости снизит вязкость жидкости и сократит время, необходимое для надлежащего снижения концентрации  $H_2S$  и других загрязняющих веществ в жидкости.

Дозу органической кислоты (или кислот) можно по существу линейно масштабировать в указанном диапазоне на основании этих факторов.

Органическая кислота (или кислоты), используемая по настоящему изобретению, реагирует и/или связывается с серосодержащими соединениями, включающими те соединения, которые подвергаются воздействию и удаляются в реакции с  $NaOH$  или другим гидроксидом (или гидроксидами), содержащимися в недавно предложенном растворе для обработки, и по существу все они остаются в обработанной жидкости, а не выделяются из нее в форме газов, осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. Существует возможность выделения небольшого количества удаленных сульфидных соединений из обработанных жидкостей в форме газа, такого как диоксид серы, или в форме осадка, такого как сульфат, в тех случаях, когда органическую кислоту (или кислоты) добавляют в указанных нормальных концентрациях, но это небольшое количество обычно не имеет значения. Кроме того, если желательно, чтобы в обрабатываемой жидкости вообще не образовывались осадок (или осадки), газ (или газы), твердые отложения и т.п. то количество органической кислоты (или кислот), добавляемое в способе обработки, можно увеличить с выходом за пределы указанного диапазона концентраций, то есть повысить на 10-50%. Очень важным является то, что способ обработки не оказывает существенного вредного влияния на обрабатываемые жидкости, например, удаленные сульфидные соединения в основном остаются в обработанных жидкостях, но в форме других соединений серы, которые не являются токсичными или в высокой степени опасными, в отличие от  $H_2S$  до его удаления.

Фульвовая кислота по существу является семейством органических кислот, но в характерном случае может быть определена как 4,10-дигидро-3,7,8-тригидрокси-3-метил-10-оксо-1Н,3Н-пирано[4,3-b][1]бензопиран-9-карбоновая кислота или 3,7,8-тригидрокси-3-метил-10-оксо-1,4-дигидропирано[4,3-b]хромен-9-карбоновая кислота со средней химической формулой  $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$  и молекулярными массами, в характерном случае лежащими в диапазоне от 100 до 10000 г/моль. Сходным образом, гуминовая кислота является смесью нескольких молекул, часть которых основана на мотиве ароматического ядра с фенольными и карбоксильными заместителями, которые связаны друг с другом, и иллюстрация, приведенная ниже, демонстрирует характерную структуру. Молекулярная масса (размер) гуминовой кислоты в характерном случае значительно больше, чем молекулярная масса фульвовой кислоты, и она может лежать в диапазоне от 50000 до более чем 500000 г/моль.

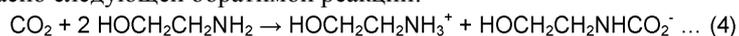


Органическую кислоту (или кислоты) можно добавить к раствору для обработки по настоящему изобретению в порошкообразной форме, например в форме порошка, содержащего от 70 до 100 мас.% органической кислоты (или кислот), или в форме водного раствора, например в форме водного раствора, содержащего от 1 до 40 мас.% органической кислоты (или кислот).

Другим веществом, которое можно использовать в способах обработки по настоящему изобретению, является моноэтаноламин или МЕА ( $C_2H_7NO$ ). МЕА является жидким органическим соединением и слабым основанием. МЕА функционирует как средство, препятствующее образованию твердых отложений, и также является более эффективным в отношении удаления некоторых видов соединений серы, чем гидроксид (или гидроксиды) в недавно предложенном растворе для обработки, так что способ обработки согласно иллюстративному варианту осуществления настоящего изобретения обеспечивает более полное удаление различных видов серосодержащих соединений. Соответствующее количество МЕА для использования в способе обработки в характерном случае соответствует концентрации, лежащей в диапазоне от

0,5 до 15 ч./млн, предпочтительно от 1,0 до 10 ч./млн, MEA в жидкости на основе углеводородов или в водном растворе, подлежащем обработке. В пределах этого диапазона наиболее подходящая доза MEA опять-таки преимущественно зависит от тех же факторов, которые обсуждались в связи с органической кислотой (или кислотами) и недавно предложенным раствором для обработки, и дозу MEA можно по существу линейно масштабировать в указанном диапазоне на основании этих факторов. MEA можно использовать в способе обработки по настоящему изобретению прямо в 100%-ной концентрации.

В способе обработки по настоящему изобретению есть несколько дополнительных соображений относительно MEA. Во-первых, MEA экзотермически реагирует с гидроксидами, такими как NaOH, также используемыми в способе обработки, так что желательно не включать избыточное количество MEA в процесс обработки, поскольку это может быть контрпродуктивным по отношению к целевой функции гидроксидов, состоящей в реакции с H<sub>2</sub>S для его удаления. MEA также может реагировать с диоксидом углерода (CO<sub>2</sub>) согласно следующей обратимой реакции:



Поскольку MEA реагирует с диоксидом углерода в обрабатываемой жидкости, это может снизить количество нежелательных реакций, включающих гидроксид (или гидроксиды), также используемый в способе обработки, то есть реакций между MEA и гидроксидом (или гидроксидами) и реакций между диоксидом углерода и гидроксидом (или гидроксидами) согласно уравнению (3), приведенному выше. Количество диоксида углерода в жидкости, подлежащей обработке, также может быть важным фактором, если это количество является значительным, и может оказать желательным увеличить дозу MEA на основании содержания диоксида углерода в обрабатываемой жидкости в случае жидкостей, содержащих относительно большое количество диоксида углерода.

Другим необязательным компонентом, который можно включить в раствор для обработки и в способ обработки по настоящему изобретению, является средство, понижающее температуру замерзания, или средство, предотвращающее гелеобразование, которые могут быть желательными, если обработка жидкостей на основе углеводородов, таких как сырая нефть, проводится, в частности, при низких температурах, равных 0°C и ниже, поскольку другие компоненты, используемые в растворе для обработки и в способе обработки согласно вариантам осуществления настоящего изобретения, могут вызывать замерзание или желирование обрабатываемых жидкостей на основе углеводородов при таких температурах. Например, вода, содержащаяся в растворе для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, описанному в публикации PCT/US 2018/050913, вода, которая образуется в реакциях между гидроксидом (или гидроксидами) и H<sub>2</sub>S и другими загрязняющими веществами, содержащимися в обрабатываемых жидкостях, и органические кислоты могут вызывать гелеобразование в обрабатываемой сырой нефти. Хотя обрабатываемую сырую нефть можно нагреть для предотвращения такого гелеобразования, не всегда возможно или практично нагревать обрабатываемую сырую нефть. В таких ситуациях добавление средства, предотвращающего гелеобразование, может быть наиболее подходящим способом предотвращения гелеобразования в сырой нефти. Подходящей группой средств, предотвращающих гелеобразование, являются жидкости на основе низкомолекулярных углеводородов, в том числе гексан и циклогексан, которые можно добавить к обрабатываемым жидкостям на основе углеводородов в дозах, лежащих в диапазоне от 10 до 25 об.% от суммарного общего объема всех других компонентов, добавляемых к жидкостям на основе углеводородов, обрабатываемым способом по настоящему изобретению. Например, в способе обработки по настоящему изобретению, если большой объем сырой нефти обрабатывают с использованием 85 галлонов раствора для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, описанному в публикации PCT/US 2018/050913, совместно с 10 галлонами органической кислоты (или кислот) и 5 галлонами MEA при общем объеме других компонентов, равном 100 галлонам, то от 10 до 25 галлонов гексана или циклогексана можно также добавить к сырой нефти в качестве средства, препятствующего гелеобразованию, в качестве части способа обработки.

Альтернативным способом предотвращения замерзания или желирования жидкостей на основе углеводородов в способе обработки по настоящему изобретению, как обсуждалось выше, является выбор такого гидроксида (или гидроксидов), используемого в растворе для обработки согласно недавнему предложению авторов настоящего изобретения, чтобы раствор для обработки имел температуру замерзания ниже температуры окружающей среды, при которой проводят процесс обработки. Например, в способе обработки при обработке сырой нефти, если недавно предложенный раствор для обработки содержит примерно равные количества NaOH и KOH в суммарной концентрации, равной примерно 50 мас.%, в растворе для обработки, то компоненты обрабатываемой таким образом сырой нефти начнут желироваться при температуре, лежащей в диапазоне от примерно 0 до -5°C, тогда как, если ту же сырую нефть обрабатывают с использованием раствора для обработки, содержащего NaOH и KOH в соотношении 19:1 и в суммарной концентрации, равной примерно 50 мас.%, в растворе для обработки, то компоненты обрабатываемой таким образом сырой нефти начнут желироваться при температуре, равной примерно 5°C.

В способе обработки согласно иллюстративным вариантам осуществления настоящего изобретения соответствующие количества недавно предложенного авторами настоящего изобретения раствора для обработки загрязненных жидкостей и дополнительного компонента (или компонентов), препятствующе-

го образованию осадка (или осадков), твердых отложений и т.п., и средства, понижающего температуру замерзания или препятствующего гелеобразованию, могут быть по отдельности добавлены к обрабатываемым жидкостям или, в качестве альтернативы, один или более дополнительных компонентов можно добавить к недавно предложенному раствору для обработки с получением модифицированного раствора для обработки, который затем добавляют в соответствующей дозе к жидкостям, подлежащим обработке. Альтернативный подход является более удобным из практических соображений, поскольку модифицированный раствор для обработки можно приготовить заблаговременно в любом удобном месте, перевезти в одном контейнере в другое место, где его добавляют к обрабатываемой жидкости, и обеспечить одновременное добавление всех компонентов к обрабатываемой жидкости. Хотя некоторые из различных компонентов могут реагировать друг с другом в таком модифицированном растворе для обработки до его добавления в обрабатываемую жидкость, количество таких реакций невелико, и это не снизит значительно эффективность способа обработки по сравнению со способом обработки, в котором каждый из нескольких компонентов по отдельности добавляют к обрабатываемой жидкости. Соответственно, например, подходящие количества органической кислоты (или кислот), МЕА и/или средства, препятствующего гелеобразованию, можно добавить к определенному объему недавно предложенного авторами настоящего изобретения раствора для обработки с получением такого модифицированного раствора для обработки, чтобы при добавлении определенного количества модифицированного раствора для обработки к определенному объему обрабатываемой жидкости каждый из компонентов находился в определенной дозе в определенном объеме обрабатываемой жидкости.

Иллюстративный вариант модифицированного раствора для обработки по настоящему изобретению можно получить посредством объединения от 1 до 15 мл водного раствора, содержащего 5 мас.% органической кислоты (или кислот) в воде и от 0,05 до 0,5 мл МЕА на литр недавно предложенного раствора для обработки, содержащего общую концентрацию гидроксида, лежащую в диапазоне от 35 до 55 мас.%, предпочтительно равную по меньшей мере 45 мас.% в воде. Затем модифицированный раствор для обработки можно добавить к жидкостям, подлежащим обработке, в соответствующих дозах, которые могут по существу соответствовать стандартному диапазону доз, указанному в связи с недавно предложенным авторами настоящего изобретения способом обработки, то есть в диапазоне от 0,25 до 6,0 мл на литр, предпочтительно в диапазоне от 1,0 мл до 5,0 мл/л жидкости, подлежащей обработке, с учетом того, что количества органической кислоты (или кислот) и МЕА, объединяемые с недавно предложенным раствором для обработки с получением модифицированного раствора для обработки, составляют примерно 1% от модифицированного раствора для обработки. Сравнительно малое количество органической кислоты (или кислот), включенное в модифицированный раствор для обработки, не вызывает значительных изменений основных характеристик, придаваемых значительно большим количеством гидроксида (или гидроксидов), и модифицированный раствор для обработки будет иметь значение pH, по существу соответствующее значению pH раствора для обработки, не содержащего органической кислоты (или кислот), например в диапазоне от 13 до 14, и модифицированный раствор для обработки повысит pH жидкостей, подлежащих обработке, по существу на столько же, что и недавно предложенный раствор для обработки, не содержащий органической кислоты (или кислот).

Опять-таки, основными важными преимуществами, обеспечиваемыми способом обработки по настоящему изобретению, являются эффективное снижение концентрации  $H_2S$  и других загрязняющих веществ в обрабатываемых жидкостях до безопасных, допустимых уровней и предотвращение образования и выделения из обрабатываемых жидкостей осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. при обработке, транспортировке и хранении жидкостей в течение периодов времени, равных часам, дням и неделям, без неблагоприятного влияния на обработанные жидкости. Для предотвращения образования осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. количество недавно предложенного авторами настоящего изобретения раствора для обработки, используемое в способе обработки, следует удерживать в стандартном диапазоне, указанном выше, поскольку добавление избыточного количества недавно предложенного раствора для обработки обычно способствует образованию осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. Если способ обработки по настоящему изобретению включает использование модифицированного раствора для обработки, описанного выше, то в случае, если количество модифицированного раствора для обработки, добавляемое на литр обрабатываемой жидкости, увеличивают с превышением стандартного диапазона доз, то количества органической кислоты (или кислот) и МЕА также пропорционально увеличивают вместе с количеством гидроксида (или гидроксидов) в модифицированном растворе для обработки, и он по-прежнему будет обеспечивать, по существу, полное отсутствие образования осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. в обрабатываемых жидкостях во время их обработки, транспортировки и/или хранения в течение определенного периода времени, несмотря на то, что повышенная доза гидроксида (или гидроксидов), добавленная в процессе обработки, обычно может способствовать образованию осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. в обрабатываемых жидкостях, если в них отсутствуют органическая кислота (или кислоты) и МЕА.

Безусловно, можно также независимо увеличить количество органической кислоты (или кислот) и/или МЕА, добавленное в модифицированный раствор для обработки по настоящему изобретению, без увеличения количества гидроксида (или гидроксидов) и других компонентов. Например, если обрабаты-

ваемая жидкость, такая как сырая нефть, имеет очень высокую концентрацию  $H_2S$ , или если обработанную нефть необходимо транспортировать или хранить в течение длительного периода времени, например от 1 до 3 месяцев, то к обрабатываемой жидкости можно добавить дополнительное количество органической кислоты (или кислот) и/или МЕА, выходящее за пределы нормального диапазона доз, указанного выше, чтобы более надежно обеспечить отсутствие выделения осадка (или осадков), твердых отложений и т.п. из обработанной жидкости в течение длительного периода времени. Это обычно не создает каких-либо проблем с обработанной жидкостью, но может несколько повысить расходы на проведение процесса обработки.

#### Описание примеров осуществления изобретения

Далее приведено несколько примеров способов обработки с использованием раствора для обработки по настоящему изобретению. Первая группа, состоящая из десяти (10) примеров, представлена в таблице ниже, в которых различные количества модифицированного раствора для обработки по настоящему изобретению добавляли к 100 мл сырой нефти, имевшей плотность в градусах API, равную 34°, и содержащей 40000 ч./млн  $H_2S$ , причем сырую нефть перемешивали со скоростью, равной 300 об/мин, при температуре, равной 21°C. Модифицированный раствор для обработки, использованный в этих примерах, сочетал большое количество недавно предложенного авторами настоящего изобретения раствора для обработки и меньшие количества фульвовой кислоты и МЕА, так что модифицированный раствор содержал в одном литре в сумме примерно 50 мас.% NaOH и KOH, из которых NaOH составлял примерно 49,5 мас.%, а KOH составлял примерно 0,5 мас.%; 0,1 мас. % силиката калия  $K_2SiO_3$ ; 1,0 мас.% фульвовой кислоты, имевшей молекулярную формулу  $C_{14}H_{12}O_8$  и молекулярную массу 308,2 г/моль и 0,3 мас.% МЕА. Смешивание оказало пренебрежимо малый эффект на объем полученного осадка (или осадков). Несколько компонентов раствора для обработки объединяли до добавления в сырую нефть в каждом из примеров.

№ примера	Доза	Время реакции	Остаточное количество $H_2S$	Количество осадка*
1	0,1 мл	45 минут		0,0 мл
2	0,3 мл	45 минут		0,0 мл
3	0,5 мл	45 минут		0,0 мл
4	0,8 мл	45 минут		5,0 мл
5	1,0 мл	45 минут		7,5 мл
6	0,1 мл	30 минут	30 частей/млн	
7	0,3 мл	30 минут	12 частей/млн	
8	0,5 мл	30 минут	5 частей/млн	
9	0,8 мл	30 минут	3 части/млн	
10	1,0 мл	30 минут	0 частей/млн	

\*Осадком являлась плотная желтая жидкость, которая дала положительную реакцию на элементарную серу, а не твердое вещество.

Как показано в таблице, несмотря на то, что количество  $H_2S$  в сырой нефти было довольно высоким и равным 40000 ч./млн, эффективность снижения концентрации  $H_2S$  в целом была высокой. При дозе раствора для обработки, равной 0,1 мл, содержание  $H_2S$  значительно снизилось до 30 ч./млн, и содержание  $H_2S$  прогрессивно снижалось дальше до 5 ч./млн при дозе, равной 0,5 мл и до 0 ч./млн  $H_2S$  при добавлении дозы раствора для обработки, равной 1,0 мл. С другой стороны, не образовывался осадок (или осадки) до тех пор, пока доза не увеличилась до 0,8 мл, что соответствует 8 мл/л сырой нефти и превышает верхний предел стандартной дозы, равный 6 мл, для недавно предложенного авторами настоящего изобретения раствора для обработки. Кроме того, время реакции было довольно коротким, даже с учетом того, что жидкость перемешивали, что обычно сокращает время, необходимое для полной реакции раствора для обработки по настоящему изобретению с  $H_2S$  в сырой нефти, поэтому меньшего количества раствора для обработки будет достаточно для снижения содержания  $H_2S$  до 5 ч./млн или ниже, например дозы, равной 2,5 мл, может быть достаточно для снижения содержания  $H_2S$  до 0 ч./млн, если будет предоставлено больше времени для реакции.

Пример 11.

В этом примере жидкостью, подлежащей обработке, был светлый, гидрообработанный нефтяной дистиллят с плотностью в градусах API, равной 53°, содержащий 40000 ч./млн пара  $H_2S$  (определено согласно ASTM D5705), 41 ч./млн меркаптановой серы (определено согласно UOP163) и 33 ч./млн  $H_2S$  в жидкости (определено согласно UOP163), тогда как использованная композиция модифицированного раствора для обработки была такой же, как в примерах 1-10, и ее добавили в дозе, равной 10 мл/л жидкости, подлежащей обработке (1 об.%). Все испытания в этом примере были выполнены в крупной аккредитованной испытательной лаборатории. Несколько компонентов раствора для обработки объединили перед добавлением к нефтяному дистилляту и после добавления обеспечили возможность естественной

миграции в нефтяном дистилляте без перемешивания при температуре, равной примерно 21°C. Обработанную жидкость испытали на содержание H<sub>2</sub>S через 13 мин после добавления к ней раствора для обработки, и результаты показали 0 ч./млн пара H<sub>2</sub>S (определено согласно ASTM D5705), менее 0,2 ч./млн меркаптановой серы (определено согласно UOP163) и менее 1,0 ч./млн H<sub>2</sub>S в жидкости (определено согласно UOP163). Более того, тот же образец хранили в течение месяца нагретым до повышенной температуры (до 148°C) и опять испытали на содержание H<sub>2</sub>S, получив по существу те же результаты - 0 ч./млн пара H<sub>2</sub>S и около 0 ч./млн H<sub>2</sub>S в жидкости, что подтвердило, что снижение концентрации H<sub>2</sub>S при данном способе обработки не является обратимым.

Дополнительное испытание было проведено на нефтяном дистилляте до и после обработки, состоявшее в определении содержания натрия, распределения углеводородов (HDST) и общего содержания легких фракций. Это испытание показало: увеличение содержания натрия от 2 мг/кг перед обработкой до 40 мг/кг после обработки, что находится в допустимом диапазоне концентраций; отсутствие неблагоприятных эффектов на исходный нефтяной дистиллят и его остаток и воспроизводимость способов ASTM D7169 и D2887; и небольшое, но желательное увеличение содержания гексана, пентана и бутана в общем содержании легких фракций (определено способом ASTM D7900). Крупная испытательная лаборатория, которая проводила испытание, также прокомментировала, что испытание было выполнено с использованием наиболее углубленных процедур, включавших полный анализ сырого продукта, полную фракционированную перегонку и т.п., и они не обнаружили негативных эффектов, различий или вариаций в продукте или фракциях, фракции были сбалансированными, температуры кипения фракций соответствовали требованиям повторяемости, общее содержание легких фракций было слегка повышено, и, что самое главное, концентрация H<sub>2</sub>S оставалась сниженной по истечении времени и после нагревания до повышенных температур.

Пример 12.

В этом примере раствор для обработки, использованный в примерах с 1-11, испытали на коррозионность в отношении алюминиевых и стальных образцов способом испытания UNECE, раздел 37.4. Раствор для обработки добавили к сырой нефти, имевшей плотность в градусах API, равную 33°, и содержащей 4000 ч./млн пара H<sub>2</sub>S в дозе, равной 10 мл/л сырой нефти (1 об.%), и позволили ему мигрировать в сырой нефти в течение 30 мин. Затем образцы погружали или полупогружали в обрабатываемую жидкость или подвергали воздействию газа обрабатываемой сырой нефти, причем во всех случаях испытание длилось 168 ч. Уменьшение массы образцов определили через 168 ч и у всех испытанных образцов обнаружили 0,0% потери массы. По существу, было обнаружено, что сырая нефть, обработанная дозой раствора для обработки, примерно в 1,5 раза превышавшей нормальную, не была коррозионной для металлов. Испытания также провели с сырой нефтью, обработанной более высокими дозами раствора для обработки, и только когда дозу увеличили в десять раз по сравнению с нормальной дозой, алюминиевые образцы начали обнаруживать некоторую потерю массы через 168, например, они стали слегка выщербленными.

Приведенное выше описание предназначено исключительно для ясности понимания, и из него не следует каких-либо ограничений, поскольку модификации в рамках объема изобретения могут быть очевидными специалистам в данной области техники, и они входят в объем изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Раствор для обработки на основе воды для снижения концентрации сероводорода (H<sub>2</sub>S) и других загрязняющих веществ в жидкостях по существу без образования осадка, который содержит по меньшей мере одно гидроксидное соединение, выбранное из группы, включающей гидроксид натрия (NaOH), гидроксид калия (KOH), гидроксид магния (Mg(OH)<sub>2</sub>) и гидроксид марганца (Mn(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>4</sub>); по меньшей мере одну органическую кислоту, которая включает по меньшей мере одну из фульво-вой кислоты и гуминовой кислоты; и воду, причем суммарная концентрация по меньшей мере одного гидроксидного соединения в растворе для обработки лежит в диапазоне от 35 до 55 мас.% и суммарная концентрация по меньшей мере одной органической кислоты в растворе для обработки составляет 0,01 мас.% или более и менее 10 мас.%;
2. Раствор для обработки по п.1, где суммарная концентрация по меньшей мере одного гидроксидного соединения в растворе составляет 45-55 мас.%;
3. Раствор для обработки по п.1, содержащий по меньшей мере два различных гидроксидных соединения;
4. Раствор для обработки по п.1, где по меньшей мере одно гидроксидное соединение включает по меньшей мере один из гидроксида натрия (NaOH) и гидроксида калия (KOH);
5. Раствор для обработки по п.1, где он дополнительно содержит моноэтаноламин (MEA) и концентрация MEA в растворе для обработки равна по меньшей мере 0,05 об.%;

6. Раствор для обработки по п.1, где концентрация МЕА в растворе для обработки составляет 0,05-2,0 об.%.  
7. Раствор для обработки по п.1, где он дополнительно содержит по меньшей мере одно силикатное соединение и барий в качестве антибактериального средства.

8. Способ обработки для очистки загрязненной жидкости, изначально содержащей более 5 ч./млн сероводорода ( $H_2S$ ), по существу без образования осадка, включающий стадии, на которых готовят водный раствор, содержащий по меньшей мере одно гидроксидное соединение, выбранное из группы, включающей гидроксид натрия ( $NaOH$ ), гидроксид калия ( $KOH$ ), гидроксид магния ( $Mg(OH)_2$ ) и гидроксид марганца ( $Mn(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_4$ ), где суммарная концентрация по меньшей мере одного гидроксидного соединения в водном растворе лежит в диапазоне от 35 до 55 мас.%;

добавляют водный раствор к загрязненной жидкости в дозе, которая обеспечивает концентрацию по меньшей мере одного гидроксидного соединения в диапазоне от 125 до 5000 ч./млн в загрязненной жидкости;

добавляют по меньшей мере одну органическую кислоту, которая включает по меньшей мере одну из фульвово́й кислоты и гуминовой кислоты, к загрязненной жидкости в дозе, которая обеспечивает концентрацию по меньшей мере одной органической кислоты, равную по меньшей мере 0,01 ч./млн в загрязненной жидкости; и

диспергируют водный раствор и по меньшей мере одну органическую кислоту в загрязненной жидкости и позволяют взаимодействовать водному раствору и по меньшей мере одной органической кислоте с загрязненной жидкостью в течение периода времени до снижения концентрации сероводорода в загрязненной жидкости до  $\leq 5$  ч./млн.

9. Способ обработки по п.8, где доза водного раствора, добавленная к загрязненной жидкости, обеспечивает концентрацию по меньшей мере одного гидроксидного соединения в диапазоне от 500 до 2500 ч./млн в загрязненной жидкости.

10. Способ обработки по п.8, где по меньшей мере одну органическую кислоту добавляют в дозе, которая обеспечивает концентрацию по меньшей мере одной органической кислоты в диапазоне от 0,1 до 10 ч./млн в загрязненной жидкости.

11. Способ обработки по п.8, где он дополнительно включает стадию, на которой добавляют моноэтанолламин (МЕА) к загрязненной жидкости в концентрации от 0,5 до 15 ч./млн МЕА в загрязненной жидкости.

12. Способ обработки по п.8, где водный раствор содержит по меньшей мере два различных гидроксидных соединения.

13. Способ обработки по п.8, где загрязненная жидкость является жидкостью на основе углеводов.

14. Способ обработки по п.8, где он дополнительно включает стадию, на которой объединяют водный раствор и по меньшей мере одну органическую кислоту перед добавлением водного раствора и по меньшей мере одной органической кислоты к загрязненной жидкости.

15. Способ обработки по п.8, где по меньшей мере одно гидроксидное соединение в водном растворе выбрано так, чтобы обеспечить удельную температуру замерзания водного раствора, равную  $0^\circ C$  или ниже.

16. Способ обработки по п.8, где дозы водного раствора и по меньшей мере одной органической кислоты, добавляемых к загрязненной жидкости, отрегулированы на основе по меньшей мере одного из: концентрации сероводорода в загрязненной жидкости, желаемого времени реакции для снижения концентрации сероводорода в загрязненной жидкости до  $\leq 5$  ч./млн и вязкости загрязненной жидкости.

17. Раствор для обработки по п.1, где по меньшей мере одна органическая кислота включает фульвовую кислоту.

