



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013102414/04, 13.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.07.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
14.07.2010 US 12/836,037

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2014 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 20.09.2015 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: EP 0882778 A2, 09.12.1998. US 4556546  
A, 03.12.1985 . US 4405582 A, 20.09.1983. GB  
2290542 A, 20.06.1995. RU 2349627 C2, 20.03.2009

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 14.02.2013

(86) Заявка РСТ:  
US 2011/043793 (13.07.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/009396 (19.01.2012)

Адрес для переписки:

191036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ"

(72) Автор(ы):

КОМПТОН Денис Р. (US),  
СТРИКЛЭНД Байрон Дж. (US),  
ГАРСИЯ Хуан М. Третий (US)

(73) Патентообладатель(и):

Налко Компани (US)

(54) ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОСТЫХ АЛЬФА-АМИНОЭФИРОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА  
ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к обработке сернистого нефтяного газа и жидкого углеводорода с удалением или уменьшением в них концентрации серы. Изобретение касается способа, включающего контакт текучей среды с эффективным количеством композиции, включающей поглотитель сероводорода, где количество поглотителя сероводорода достаточно для взаимодействия с сероводородом, чтобы уменьшить его количество в паровой фазе; продукт реакции между поглотителем

сероводорода и сероводородом остается в растворенном состоянии в углеводородной текучей среде и поглотитель сероводорода содержит: 10-25% N,N'-оксибис(метилден)бис(N,N-дибутиламина), 50-80% N,N'-(метилденбис(окси)бис(метилден))бис(N,N-дибутиламина и 10-25% N,N,N',N'-тетрабутилметандиамина. Технический результат - использование растворимого в нефти поглотителя вместо водорастворимых поглотителей. 2 з.п. ф-лы, 1 ил., 3 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013102414/04, 13.07.2011**(24) Effective date for property rights:  
**13.07.2011**

Priority:

(30) Convention priority:  
**14.07.2010 US 12/836,037**(43) Application published: **20.08.2014** Bull. № 23(45) Date of publication: **20.09.2015** Bull. № 26(85) Commencement of national phase: **14.02.2013**(86) PCT application:  
**US 2011/043793 (13.07.2011)**(87) PCT publication:  
**WO 2012/009396 (19.01.2012)**

Mail address:

**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT"**

(72) Inventor(s):

**COMPTON Dennis R. (US),  
STRICKLAND Byron J. (US),  
GARCIA Juan M. III (US)**

(73) Proprietor(s):

**NALCO COMPANY (US)**(54) **APPLICATION OF ALPHA-AMINOETHERS FOR REMOVAL OF HYDROGEN SULPHIDE FROM HYDROCARBONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to processing sour gas and liquid hydrocarbon with removal or reduction of sulphur concentration in them. Invention deals with method, including contact of flowing medium with effective amount of composition, which includes hydrogen sulphide scavenger, where quantity of hydrogen sulphide scavenger is sufficient for interaction with hydrogen sulphide, in order to reduce its quantity in vapour phase; product of reaction between hydrogen

sulphide scavenger and hydrogen sulphide remains in dissolved state in hydrocarbon flowing medium and hydrogen sulphide scavenger contains: 10-25% N,N'-oxybis(methylene)bis(N,N-dibutylamine), 50-80% N,N'-(methylenebis (oxy)bis(methylene))bis(N,N-dibutylamine and 10-25% N,N,N',N'-tetrabutylmethanediamine.

EFFECT: application of dissoluble in crude oil scavenger instead of water-soluble scavengers.

3 cl, 1 dwg, 3 tbl, 1 ex

Перекрестная ссылка на родственные заявки отсутствует.

Заявление относительно федерального финансирования не подавалось.

#### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится в основном к обработке сернистого нефтяного газа и жидкого углеводорода с целью удаления или уменьшения в них концентрации сероводорода. Токсичность сероводорода, содержащегося в углеводородных текучих средах, хорошо известна в промышленности. Это вызывает значительные издержки и определенные усилия, которые ежегодно затрачиваются для уменьшения содержания сероводорода до нетоксичной концентрации.

При больших производственных мощностях, как правило, более экономично устанавливать регенеративную систему для обработки потоков сернистого нефтяного газа. Обычно такие системы содержат соединение, используемое в абсорбционной башне, которое контактирует с добываемыми текучими средами и селективно абсорбирует сероводород и, возможно, другие токсичные материалы, такие как диоксид углерода и меркаптаны. Абсорбционное соединение затем регенерируют и повторно используют в системе. Обычно абсорбционные материалы для сероводорода включают в себя алканол амины, ПЭГ (PEG), пространственно затрудненные амины и другие вещества, которые могут быть регенерированы.

Нерегенеративные поглотители, используемые для удаления сероводорода на небольших установках, подразделяют на четыре главные категории: 1) на основе альдегида, 2) на основе оксида металла, 3) на основе каустика и 4) другие способы. При удалении сероводорода нерегенеративными соединениями поглотитель реагирует с сероводородом с образованием нетоксичного соединения или соединения, которое может быть удалено из углеводорода. Например, при взаимодействии формальдегида с сероводородом образуются химические соединения, известные как формтионали (например, тритиан).

Альдегидные поглотители известного уровня техники включают альдегиды и кетоны с низкой молекулярной массой и их аддукты. Альдегиды с низкой молекулярной массой также могут быть объединены с алкил- или алконоламином, как описано в патенте США 4978011. Другие поглотители на основе производного альдегида включают продукт реакции низкомолекулярных алканол аминов с альдегидами, как описано в патенте США 4978512. В заявке РСТ WO 92/01481 приведен способ уменьшения концентрации сульфидов различными способами, используя определенные тризамещенные гексагидро-s-триазины. В немецкой ссылке DE 4027300 описан регенеративный растворитель для удаления  $H_2S$  и меркаптанов. В патенте США 5347004 описано использование 1,3,5-алкоксиалкиленгексагидротриазинов. В заявке РСТ WO 91 US 5232 приведены гидроксикалктриазинные поглотители, в особенности N,N',N''-трис-(2-гидроксиэтил)-гексагидро-s-триазин. В патенте США 5774024 раскрыта комбинация алкилтриазинового поглотителя и четвертичной аммонийной соли, где четвертичная аммонийная соль повышает эффективность алкилтриазина. Однако в данном известном уровне техники часто используют химические вещества на водной основе, и требуется интенсивное смешивание, чтобы поглотитель эффективно контактировал с углеводородной текучей средой и удалял сероводород.

Так, имеется очевидная необходимость и полезность в улучшенном способе поглощения сероводорода из углеводородных текучих сред, при котором используют поглотители, растворимые в обрабатываемой текучей среде. Область техники, описываемая в данном разделе, не предназначена для создания допущения, что какой-либо патент, публикация или другая информация, упоминаемые здесь, являются

"известным уровнем техники" относительно настоящего изобретения, если таковое специально не указано. К тому же этот раздел не следует истолковывать в значении, что исследование было сделано, или существует иная относящаяся к делу информация, как определено в 37 CFR § 1.56(a).

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

По меньшей мере одно воплощение изобретения относится к способу удаления сероводорода из углеводородной текучей среды. Способ включает приведение в контакт текучей среды с эффективным количеством композиции, включающей поглотитель сероводорода. Количество поглотителя сероводорода достаточно для взаимодействия с сероводородом, чтобы уменьшить его количество, находящееся в паровоздушном пространстве. Продукт реакции между поглотителем сероводорода и сероводородом остается в растворенном состоянии в углеводородной текучей среде. Поглотитель сероводорода содержит, по меньшей мере, один простой альфа-аминоэфир.

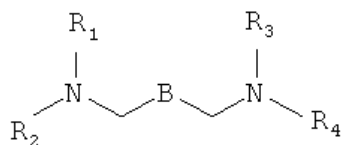
Композиция может включать одно из соединений, выбранное из группы, состоящей из:

N,N'-оксибис(метилен)бис(N,N-дибутиламин),  
N,N'-(метиленбис(окси)бис(метилен))бис(N,N-дибутиламин),  
и любого их сочетания.

Продукт реакции между композицией, включающей поглотитель сероводорода, и сероводородом может не образовывать отдельный слой текучей среды. Способ может также дополнительно включать стадию взаимодействия вторичного амина с формальдегидным эквивалентом с образованием, по меньшей мере, композиции, включающей поглотитель. Углеводородная текучая среда может быть жидкостью.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В рамках этой заявки определение следующих терминов изложено ниже: "простой альфа-аминоэфир" обозначает молекулу в соответствии с формулой:



где  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  являются содержащими атомы углерода боковыми цепями, которые содержат от 1 до 20 атомов углерода, и включают циклические и ациклические соединения. Циклические соединения могут быть ароматическими или неароматическими. Примеры включают метильную, этильную, пропильную, трет-бутильную, циклопентильную, циклогексильную, морфолино- и фенильную группы, но не ограничиваются ими, и все они могут быть той же самой группой или одной или более чем одной различными группами. В представляет собой эфирную группу, которая является атомом кислорода или группой, имеющей атом кислорода с обоих концов, такой как  $-\text{OCH}_2\text{O}-$  или  $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$ .

"Формальдегидный эквивалент" обозначает соединение, содержащее по меньшей мере одну группу в соответствии с формулой:  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , где  $n$  равно целому числу равному 1 и выше, и/или соединение, включающее формальдегид или родственные молекулы, такие как параформальдегид и/или s-триоксан.

"Углеводородная текучая среда" обозначает жидкость или газ, включающий преимущественно, но не ограничивающийся ими, следующие органические материалы: керосин, сырую нефть, промышленную нефтяную эмульсию, нефтепромысловый конденсат, нефтяной остаток, очищенные топлива, дистиллятные топлива, нефтяное

топливо, печные топлива, дизельное топливо, газолин, топливо для реактивных двигателей, котельные топлива для судов, а также любое их сочетание.

"Нерегенеративный поглотитель" обозначает поглотитель, который расходуется в ходе удаления примесей.

"Регенеративный поглотитель" обозначает поглотитель, который не расходуется в ходе удаления примесей.

"Поглотитель" обозначает соединения, такие как простые альфа-аминоэфиры, пригодные для уменьшения количества или устранения влияния некоторых других соединений, таких как сероводород, но не ограничиваясь им, в среде текучей среды.

В случае если приведенные выше определения или описание, указанные где-либо в данной заявке, противоречат значению (явно или неявно), которое обычно используют в терминологии, или как определенному в источнике, включенном путем ссылки в данную заявку, то термины в заявке или в формуле изобретения, в частности, следует понимать в толковании в соответствии с определением или описанием в данной заявке, а не в соответствии с обычным определением, терминологическим определением или определением, которое было включено путем ссылки. В свете вышесказанного в случае, если термин можно понять только в толковании терминологии, если термин определен в Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5<sup>th</sup> Edition, (2005), (Published by Wiley, John & Sons, Inc), то такое определение будет контролировать, как этот термин следует определить в формуле изобретения.

По меньшей мере в одном воплощении содержание сероводорода в углеводородной текучей среде уменьшают с помощью введения поглотителя на основе простого альфа-аминоэфира во флюид.

По меньшей мере в одном воплощении простой альфа-аминоэфир является частью композиции, включающей поглотитель, который используют в углеводородной текучей среде. Композиция включает простой альфа-аминоэфир и может также состоять из жидкости-носителя. Композицию можно вводить в углеводородную текучую среду механическими способами, включая, но не ограничиваясь ими, нагнетательные насосы или любое устройство, приведенное в патентах США 5744024 и 5840177. В контексте газообразных углеводородных текучих сред газ может быть пропущен через абсорбционную башню, содержащую композицию, включающую поглотитель.

Преимущество при использовании поглотителя на основе простого альфа-аминоэфира по сравнению с другими поглотителями состоит в том, что поглотитель на основе простого альфа-аминоэфира растворим в углеводородных текучих средах, так как он не является продуктом на водной основе.

Как показано на фиг.1, по меньшей мере, в одном воплощении поглотитель сероводорода получают взаимодействием вторичного амина с формальдегидом или другими формальдегидными эквивалентами, такими как параформальдегид или s-триоксан. В результате получают композицию по изобретению, которая преимущественно содержит две формы альфа-аминоэфиров (соединения В и С). 10-25% композиции составляет простой моноэфир (соединение В) и 50-80% композиции составляет простой бисэфир с одним атомом углерода между эфирными атомами кислорода (соединение С). Продукт реакции также содержит 10-25% диамина, не являющегося эфиром (соединение А). Соединение А - неизбежный побочный продукт в реакционной смеси. Реакция может быть осуществлена смешиванием реагентов в растворителях, таких как бензинолигроиновые (керосиновые) тяжелые ароматические растворители (такие как Aromatic 150 и Solvesso by ExxonMobil) или бензинолигроиновые легкие ароматические растворители (такие как Aromatic 150 by American Sales Corporation).

По меньшей мере в одном воплощении отношение амина к формальдегиду в реакционной смеси находится в интервале от 1,5:1 до 1:1,5 включительно, предпочтительно от 1,2:1 до 1:1,2.

По меньшей мере в одном воплощении любая из групп R и R' соответствует любой группе R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, и R<sub>4</sub>, описанной в определении "простой альфа-аминоэфир".

По меньшей мере в одном воплощении, когда R является н-бутилом и R' является водородом, тогда

соединение А представляет собой N,N,N',N'-тетрабутилметандиамин, соединение В представляет собой N,N'-оксибис(метилен)бис(N,N-дибутиламин), соединение С представляет собой N,N'-(метиленбис(окси)бис(метилен))бис(N,N-дибутиламин).

По меньшей мере, некоторые предполагаемые поглотительные композиции включают композиции, содержащие:

(соединение А, В и С), (А и В), (А и С), (В и С), (одно С) и (одно В).  
**ПРИМЕРЫ**

Вышеизложенное можно лучше понять на следующем примере, который представлен для иллюстрации и не предназначен для ограничения рамок изобретения.

Образцы углеводородных текучих сред были протестированы для определения эффективности поглотителя. В таблице 1 сравнивается композиция по изобретению на примере сырой нефти при 22°C, в таблице 2 - на примере керосина при 22°C и в таблице 3 - на примере суспензии в нефтяном продукте (slurry oil) (такой как суспензия сажи в нефтяном продукте, слив нефтяного продукта, (decant oil), суспензия в осветленном в нефтяном продукте (clarified slurry oil), которые получают на нефтеперерабатывающих заводах) при 97°C. Образцы содержали различную концентрацию сероводорода и были сравнительно обработаны разными количествами поглотителя на основе простого альфа-аминоэфира или были не обработаны, а поглощенное количество сероводорода было записано для каждого образца.

Таблица 1: Сырая нефть, 22°C

Обработка	кол-во H <sub>2</sub> S (ppm)	кол-во поглощ. H <sub>2</sub> S (ppm)	процент поглощения	соотношение	время, ч
Необработанный	800				
Соединения А-С	20	780	97,5	0,2	2
Соединения А-С	6	794	99,2	0,3	2
Соединения А-С	3	797	99,6	0,2	24
Соединения А-С	<1	>799	99,9	0,3	24
Соединения А-С	12 (4)	788 (796)	98,5 (99,5)	0,2	2 (24)

Таблица 2: Керосин, 22°C

Обработка	кол-во H <sub>2</sub> S (ppm)	кол-во поглощ. H <sub>2</sub> S (ppm)	процент поглощения	соотношение	время, ч
Необработанный	1400				
Соединения А-С	400	1000	71	0,1	2
Соединения А-С	220	1180	84	0,2	2
Соединения А-С	95	1305	93	0,3	2

Таблица 3: Суспензия в нефтяном продукте, 97°C

Обработка	кол-во H <sub>2</sub> S (ppm)	кол-во поглощ. H <sub>2</sub> S (ppm)	процент поглощения	соотношение	время, ч
Необработанный	1300				
Соединения А-С	450	850	65	0,1	2,5
Соединения А-С	240	1060	82	0,2	2,5
Соединения А-С	180	1120	86	0,3	2,5
Соединения А-С	140	1160	89	0,4	2,5
Соединения А-С	90	1210	93	0,5	2,5

Количество сероводорода, находящееся в паровоздушном пространстве, было определено измерением концентрации сероводорода в паровоздушном пространстве в соответствии с ASTM D5705-03. Методика испытания была изменена путем проведения при температурах, отличных от 60°C. Образец объемом 3785 мл был разделен для тестирования на несколько образцов объемом 500 мл. В контейнеры для обработки предварительно поместили определенное количество соединений А-С, а затем

тестируемую текучую среду вылили в контейнер.

В каждом примере соотношение представляло число, используемое для определения количества дозировки в частях на миллион (ppm) для образца. Измеренное количество сероводорода в паровоздушном пространстве для необработанного образца составило 800 частей на миллион (таблица 1). Соотношение, равное 0,2, показывает, что образец был обработан добавкой в количестве 160 частей на миллион. Соотношение, равное 0,3, показывает, что образец был обработан добавкой в количестве 240 частей на миллион.

Эти данные показывают, что в присутствии поглотителя на основе простого альфа-аминоэфира содержание сероводорода уменьшилось в углеводородных текучих средах за относительно короткий промежуток времени, и продолжало уменьшаться при дальнейшей обработке образца простым альфа-аминоэфиром до момента тестирования.

Поскольку настоящее изобретение может быть воплощено во многих различных формах, здесь подробно показано на чертеже и описаны особые предпочтительные воплощения по изобретению. Настоящее раскрытие предмета изобретения является пояснением на примере принципов изобретения и не предназначено для ограничения изобретения проиллюстрированными частными воплощениями. Любые патенты, публикации патентов, научные статьи и другие реферируемые данные, упоминаемые здесь, включены путем ссылки во всей их полноте. Дополнительно изобретение охватывает любое возможное сочетание некоторых или всех различных воплощений, описанных и включенных здесь.

Приведенное выше раскрытие предмета изобретения является иллюстративным и не исчерпывающим. На основе данного описания специалист обычной квалификации в данной области техники может предложить различные вариации и альтернативы. Все такие альтернативы и вариации попадают в объем формулы изобретения, где термин "включающий" подразумевает "содержащий", но не ограничивается им. Специалист в данной области техники может предложить другие эквиваленты особым воплощениям изобретения, описанным здесь, такие эквиваленты также попадают в объем формулы изобретения.

Все интервалы и параметры, описываемые здесь, содержат в себе любые подинтервалы, относящиеся к ним, и любое число между граничными значениями. Например, интервал от 1 до 10 (включительно) содержит в себе любые подинтервалы от минимального значения 1 до максимального значения 10; то есть, все подинтервалы, начиная с минимального значения 1 или более чем 1 (например, от 1 до 6,1) и заканчиваясь максимальным значением 10 или менее чем 10 (например, от 2,3 до 9,4, от 3 до 8, от 4 до 7) и, наконец, каждое число 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10, находящееся в интервале.

Это завершает описание предпочтительных и альтернативных воплощений по изобретению. Специалист в данной области техники может предложить другие эквиваленты особым воплощениям изобретения, описанным здесь, такие эквиваленты также попадают в объем приложенной здесь формулы изобретения.

### Формула изобретения

1. Способ уменьшения количества сероводорода в углеводородной текучей среде посредством приведения в контакт указанной текучей среды с эффективным количеством композиции, включающей поглотитель сероводорода, где количество поглотителя сероводорода достаточно для взаимодействия с сероводородом, чтобы уменьшить его количество в паровой фазе; продукт реакции между поглотителем сероводорода и



сероводородом остается в растворенном состоянии в углеводородной текучей среде и поглотитель сероводорода содержит:

10-25% N,N'-оксибис(метилен)бис(N,N-дибутиламина),

50-80% N,N'-(метиленбис(окси)бис(метилен))бис(N,N-дибутиламина)

и 10-25% N,N,N',N'-тетрабутилметандиамина.

2. Способ по п. 1, при котором продукт реакции между композицией, включающей поглотитель сероводорода, и сероводородом не образует отдельный слой текучей среды.

3. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию взаимодействия вторичного амина с формальдегидным эквивалентом с образованием, по меньшей мере, композиции, включающей поглотитель.

15

20

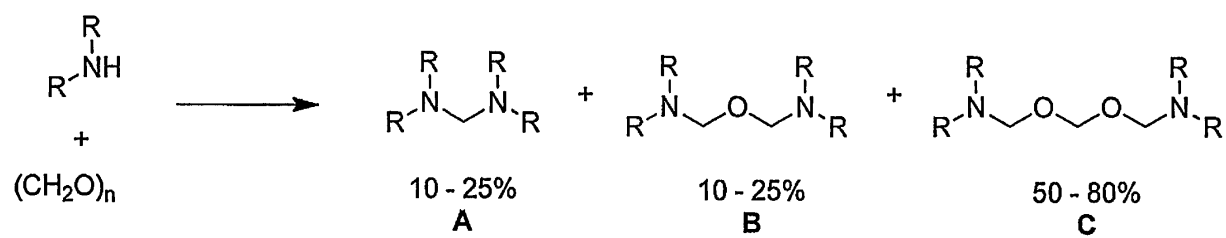
25

30

35

40

45



Фиг. 1