



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108026454 B

(45) 授权公告日 2020.11.27

(21) 申请号 201680055901.8

(22) 申请日 2016.10.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108026454 A

(43) 申请公布日 2018.05.11

(30) 优先权数据
PA201500633 2015.10.14 DK

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.03.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/074745 2016.10.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/064267 EN 2017.04.20

(73) 专利权人 托普索公司
地址 丹麦灵比市

(72) 发明人 E·塔亚尔宁 C·M·奥斯蒙森

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003
代理人 吴小瑛 常雨轩

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

(56) 对比文件
CN 102762696 A, 2012.10.31
WO 2014131743 A1, 2014.09.04
US 5223175 A, 1993.06.29
US 2004022912 A1, 2004.02.05
CN 102762696 A, 2012.10.31
WO 2014131743 A1, 2014.09.04
CN 104471144 A, 2015.03.25

审查员 徐国锋

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种用于从工艺流中除去硫化合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使工艺流与含有乙醇醛作为主要化合物的水溶液接触而从工艺流中除去硫化合物的方法。

1. 一种从工艺流中除去硫化化合物的方法,该方法包括使工艺流与作为硫清除剂的水溶液接触的步骤,其中所述水溶液中30至95wt%的有机干物质含量为乙醇醛,并且所述水溶液中1至30wt%的有机干物质含量为丙酮醛,其中所述水溶液中0.5至5wt%的有机干物质含量为乙二醛,其中所述水溶液通过使碳水化合物裂解以产生裂解产物并回收裂解产物来获得,其中所述水溶液中各组含量之和为100wt%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中使碳水化合物裂解是通过糖的热裂解来进行的。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水溶液中50至95wt%的有机干物质含量为乙醇醛。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中乙醇醛以比丙酮醛高1至40倍的重量存在。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述水溶液中0.5至10wt%的有机干物质含量为丙酮醇。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中乙醇醛以比乙二醛高2至40倍的重量存在。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述水溶液中0至25wt%的有机干物质含量为甲醛。

8. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述硫化化合物为硫化氢。

9. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述工艺流中的硫与所述水溶液中的乙醇醛的摩尔比为1:1至1:5。

10. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述工艺流是选自以下组成的组中的流体:天然气、合成气、LPG、原油、柴油、汽油、喷气燃料、煤油和水。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述工艺流与所述水溶液的接触包括将所述水溶液注入至井口、井下和/或石油平台中。

12. 根据权利要求2所述的方法,其中所述糖是选自以下组成的组中的一种或多种:葡萄糖、蔗糖、果糖、木糖、甘露糖、阿拉伯糖、核糖、半乳糖、乳糖、塔格糖以及其组合。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述糖在水溶液中被进料至热裂解。

14. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中使所述裂解产物经受纯化步骤。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中纯化包括从水溶液中除去甲醛。

16. 根据权利要求1至15中任一项中定义的水溶液作为硫清除剂的用途。

17. 一种硫清除剂,其根据权利要求1或16所定义,其中基于所述水溶液的有机干物质含量,所述硫清除剂包含:

10至99wt%的乙醇醛,

1至30wt%的丙酮醛,

0至10wt%的丙酮醇,

0至5wt%的乙二醛,和

0至25wt%的甲醛。

18. 根据权利要求17所述的硫清除剂,其中水溶液不含甲醛。

19. 根据权利要求17或18中任一项所述的硫清除剂用于清除流体中的硫的用途,所述流体选自以下组成的组:天然气、合成气、LPG、原油、柴油、汽油、喷气燃料、煤油和水。

一种用于从工艺流中除去硫化化合物的方法

[0001] 本发明涉及一种通过使工艺流与主要含有乙醇醛的 H_2S 清除剂,特别是与其中10至90wt%的干物质是乙醇醛的水溶液接触而从工艺流中除去硫化化合物,尤其是硫化氢(H_2S)的方法。更特别地,该水溶液是含有乙醇醛、乙二醛、丙酮醇,任选的甲醛和任选的甲基乙二醛(丙酮醛)的含氧化合物混合物,并且其中乙醇醛以比乙二醛高3至20倍的重量存在。本发明还涉及生产该水溶液的方法及其用途/应用。

[0002] 硫化氢(H_2S)是一种高毒性化学品,同时还具有高腐蚀性和催化剂毒性。因此,在诸如石油和天然气工业或造纸工业的工业中,出于安全性考虑并且为了避免损坏设备,必需从工艺流中除去硫化氢。为了大规模除去硫化氢,可以使用采用再生性硫化氢清除剂的吸收塔,但是这些在较小规模时不是可行的选择。与之相比,可以使用非再生性清除剂,通常是在生产线的所需点注入水溶液。石油和天然气行业最常用的清除剂是三嗪类化合物。然而,这些化合物价格昂贵,毒性高,在低pH值下不稳定。

[0003] 三嗪类化合物的替代物是醛类,诸如甲醛、戊二醛、丙烯醛和乙二醛。

[0004] 专利US 4,680,127公开了乙二醛与甲醛或戊二醛的混合物用于减少来自水溶液的硫化氢的量的用途。没有公开乙醇醛作为用于 H_2S 去除的含氧化合物混合物中的主要化合物。

[0005] 专利US 5,284,635公开了一种通过用含有20至80%的分散的水相和80至20%的连续油相的油包水乳液来处理组合物以除去原油组合物中的硫化氢的方法。分散的水相含有选自以下组中的醛:甲醛、乙二醛、戊二醛、乙醇醛或乙醛酸。因此,需要乳液并且没有公开乙醇醛作为用于 H_2S 去除的含氧化合物混合物中的主要化合物。

[0006] GB 2,495,399公开了使用醛类乙二醛、丙烯醛、戊二醛、甲醛及其组合除去 H_2S ,即作为 H_2S 清除剂。醛对钢、铁、铝等金属具有腐蚀性,因此也需要使用腐蚀抑制剂。没有公开使用乙醇醛来除去 H_2S 。

[0007] 还众所周知的是,乙醇醛是比乙二醛昂贵的多的化学品。

[0008] 本发明的一个目的是提供用于从工艺流中除去硫化化合物的非再生性方法。

[0009] 本发明的另一个目的是提供一种从工艺流中除去硫化化合物的方法,其比现有技术的方法更简单且由此更便宜。

[0010] 通过本发明来解决这些和其他目的。

[0011] 我们现在已经发现,乙醇醛是一种完全无害的物质,并且具有至少类似于乙二醛的除去硫化氢的能力。据预计,除去 H_2S 的潜能与醛的毒性有关,因为例如已知乙二醛和甲醛可除去 H_2S ,然而其是有毒的。现在已经发现,无毒的乙醇醛可除去 H_2S 。

[0012] 因此,在本发明的第一方面中,本文提供了一种通过使工艺流与其中10至100wt%,例如30至100wt%,30至99%或30至95%的有机干物质含量为乙醇醛的水溶液接触而从工艺流中除去硫化化合物的方法。在一个具体的实施方案中,有机干物质含量的50至99或50至95wt%是乙醇醛。优选有机干物质含量的60至90或60至80wt%为乙醇醛。

[0013] 通过本发明,不仅提供了乙二醛的更简单的替代物作为硫清除剂,而且提供了无毒的清除剂。已知乙二醛在吸入时具有急性毒性,并且怀疑会导致遗传缺陷。此外,本发明

可提供用于硫去除,特别是 H_2S 去除的非再生性溶液,因为通过用本发明的水溶液处理工艺流程,显示出没有固相产物生成和没有快速的与 H_2S 的不可逆结合。

[0014] 根据本发明的一个实施方案,本发明的水溶液不含例如在US 5,284,635中公开的油或乳化剂,也不含例如在GB 2,495,399中公开的腐蚀抑制剂。乙醇醛可溶于水。使用水作为硫清除剂的溶剂或主要溶剂是另一方面,其使得根据本发明的硫清除剂比现有技术的更加环境友好。水可以是普通水、海水或净化水。如本文所用,术语“水溶液”意指包含与水混合的乙醇醛和可能的一些其他主要水可混性组分如甲醇、乙醇、丙酮醛、丙酮醇、乙二醛和/或甲醛的溶液。

[0015] 其余有机干物质含量(除乙醇醛之外)可以包括诸如乙二醛、丙酮醛、甲醛、乙酸和丙酮醇,特别是乙二醛的化合物。因此,在与上述或下述实施方案中的任一个相关的具体实施方案中,水溶液是也含有乙二醛和丙酮醇的含氧化合物混合物,并且其中乙醇醛以比乙二醛高2至40倍,合适地以比乙二醛高3至20倍的重量存在。因此,含氧化合物混合物的主要非水组分是乙醇醛。合适地,乙醇醛以比乙二醛高10至15倍的重量存在。因此,乙二醛只是少量杂质,由此使得水溶液(含氧化合物混合物)更安全,即无毒并且由此更容易处理。这也能够使得可使用本发明的水溶液作为硫清除剂来防止溢出引起的个人和海洋野生动植物的暴露。

[0016] 还优选地,乙醇醛为水溶液中醛的10至95wt%,例如30至95wt%或50至90wt%。

[0017] 如本文所用,重量是基于有机干物质,即不包含水。

[0018] 该水溶液还可以含有少量的甲醛,其可以通过已知的方法除去,例如WO 2014/131743中所公开的。有时需要除去甲醛,因为甲醛可能产生与硫化氢反应时需要除去的固体产物。更具体地说,甲醛产生固体产物,其可引起设备结垢,并且除非与 SO_3^{2-} 一起使用,否则当pH变化时,其可以重新释放 H_2S (因此构成显著的健康危害)。因此,在本发明的另一个与任何上述或下述实施方案相关的实施方案中,水溶液不含甲醛。

[0019] 如果水溶液中存在少量甲醛,则可以容忍。因此,在与任何上述或下述实施方案相关的又一个实施方案中,水溶液中有机干物质含量的0至25wt%,诸如0至10wt%或0.5至5wt%是甲醛。在这样的实施方案中,乙醇醛可以以比甲醛高1.5至15倍的重量存在。特别地,乙醇醛可以以比甲醛高5至12倍,优选8至12倍,例如至少10倍的重量存在。

[0020] 水溶液也可以含有丙酮醛(甲基乙二醛),其可以用作硫清除剂。因此,在根据本发明的与任何上述或下述实施方案相关的又一个实施方案中,水溶液中有机干物质含量的0至40wt%,诸如1至30wt%,2至25wt%或5至25wt%是丙酮醛。合适地,乙醇醛以比丙酮醛高1至40倍、4至15倍或10至15倍,例如比丙酮醛高至少5倍的重量存在。

[0021] 该水溶液还可以含有可用作硫清除剂的丙酮醇。因此,在根据本发明的与任何上述或下述实施方案相关的又一个实施方案中,水溶液中有机干物质含量的0至10wt%,诸如0.5至8wt%,0.5至5wt%或1至7wt%是丙酮醇。合适地,乙醇醛以比丙酮醇高10至150倍,20至100倍,例如比丙酮醇高至少50倍的重量存在。

[0022] 该水溶液还可以含有可用作硫清除剂的乙二醛。因此,在根据本发明的与任何上述或下述实施方案相关的又一个实施方案中,水溶液中有机干物质含量的0至10wt%,诸如0至5wt%,0.5至8wt%,0.5至5wt%或1至7wt%为乙二醛。合适地,乙醇醛以比乙二醛高10至150倍,20至100倍,2至40倍或20至40倍,例如比乙二醛高至少20倍、25倍或30倍的重量存

在。

[0023] 工艺流的硫化物可以是硫醇、COS或优选硫化氢(H₂S)，因为后者存在于许多工业应用中。例如，石油和天然气储量中的H₂S来自多种来源，包括来自有机物质通过热或细菌的分解，或来自提取过程中注入的海水(以维持储层中的压力)。H₂S也是高毒性的，对钻井、提取和运输设备有腐蚀性，对各种下游催化剂有毒，因此要从天然气中除去。

[0024] 在与任何上述或下述实施方案相关的另一个实施方案中，工艺流中H₂S与水溶液中乙醇醛的摩尔比为1:1至1:5，合适地为1:1.5至1:2.0。在这些特定比例下获得了H₂S从工艺流中最好的去除。

[0025] 在与任何上述或下述实施方案相关的另一个实施方案中，工艺流是选自以下组成的组中的流体：天然气、合成气、LPG、原油、柴油、汽油、喷气燃料、煤油和水。特别地，水可能是用来增加井中压力以促进提取的废水。

[0026] 众所周知，使用再生性硫清除剂的吸收塔用于除去较大浓度的H₂S。通过本发明，由于提供了水溶液，即作为非再生性的液体硫清除剂，可以在需要除去非常少量的H₂S(例如低于1至300ppm)的携带工艺流的生产线的任何位置注入水溶液。因此，在与任何上述或下述实施方案相关的另一个实施方案中，工艺流与水溶液的接触包括将水溶液注入到井口、井下和/或石油平台例如平台顶面。合适地，水溶液可以在注入之前用水进一步稀释以便于操作。乙醇醛作为有机干物质的含量将不变。

[0027] 此外，例如WO 2014/131743中描述的，通过碳水化合物的裂解诸如糖的热裂解(即热解)产生乙醇醛，其是简单的方法，所得到的水溶液(含氧化合物混合物)可以用作硫清除剂而无需任何进一步处理或调节。这种生产用作硫清除剂的水溶液的方式不仅使得能够使用环境友好的来源(糖)，而且与基于原料生物质的热解的其他已知方法相比，还能获得更高的乙醇醛产率。

[0028] 此外，这使得能够为从工艺流中除去硫化物的问题提供更便宜的解决方案。尽管乙醇醛的市场价格显著高于乙二醛，但本发明能够生产含有乙醇醛作为主要组分的水溶液(含氧化合物混合物)，其比市场上现有的乙醇醛更便宜。更具体地讲，乙醇醛通常通过涉及至少四个主要转化步骤的途径生成，其中乙烷或石脑油首先转化为乙烯，然后乙烯转化为环氧乙烷，随后将其转化为乙二醇，并最终转化成乙醇醛。与之相比，本发明的含氧化合物混合物是一步转化过程，其中诸如葡萄糖的糖被转化为所述含氧化合物混合物。

[0029] 因此，在本发明的另一方面中，本文提供了用于制备任何上述实施方案的水溶液的方法，该方法包括优选通过热裂解(热解)使碳水化合物(诸如糖)裂解以产生裂解产物，然后进行回收裂解产物的步骤。合适地，这通过在400至600℃，诸如500至600℃下糖的热裂解来进行。合适地，糖是选自以下组成的组中的一种或多种：葡萄糖、蔗糖、果糖、木糖、甘露糖、阿拉伯糖、核糖、半乳糖、乳糖以及其组合。

[0030] 在根据本发明的一个实施方案中，碳水化合物诸如糖在水溶液中进料至热裂解。溶剂可以是水或水与其他水可混溶性溶剂如甲醇和/或乙醇的混合物。其他溶剂也可以用于裂解过程或随后的蒸馏过程中。如果需要，可以在使用该水溶液作为硫清除剂之前除去这些其他溶剂。

[0031] 可以使裂解产物经受纯化步骤，例如蒸馏、萃取、过滤等。

[0032] 如上所述，含氧化合物混合物含有少量的乙二醛，并且将仅是少量组分(即杂质)。

含氧化合物混合物也可含有少量的甲醛。必要时,作为纯化的一部分,可以通过已知方法将少量组分除去或降低其浓度。尽管纯化是可能的,但粗的裂解产物本身可用作硫(例如H₂S)清除剂。

[0033] 在根据本发明的一个实施方案中,可通过本文所述的方法获得硫清除剂。基于水溶液中有有机干物质含量,这种硫清除剂将包含:

[0034] 10至99wt%的乙醇醛,

[0035] 1至30wt%的丙酮醛,

[0036] 0至10wt%的丙酮醇,

[0037] 0至5wt%的乙二醛,和

[0038] 0至25wt%的甲醛。

[0039] 在纯化步骤中已经减少了丙酮醇、乙二醛和/或甲醛的情况下,这些组分的量可能接近于零。

[0040] 这种硫清除剂在硫清除剂的制备和硫清除剂的使用方面都具有环境友好的优点。特别地,原材料和加工设备的选择是环保的;并且当使用粗的裂解产物时,并且特别是如果在使用前减少了乙二醛和/或甲醛的含量,裂解产物作为硫清除剂用于注入井口、井下(downholes)和/或石油平台或平台顶面的应用是环境友好的。

[0041] 根据本发明的硫清除剂可用于清除流体中的硫,该流体选自以下组成的组:天然气、合成气、LPG、原油、柴油、汽油、喷气燃料、煤油和水。

实施例

[0042] 将硫化钠九水合物溶于水,得到1500ppm的硫化氢浓度。通过添加盐酸将溶液的pH调节到约7。将一定量的按照US 7,094,932所述制备的具有以下有机干物质组成的含氧化合物的混合物加入到硫化氢溶液中:乙二醛:5.5wt%;丙酮醛:6.5wt%;乙醇醛:72.3wt%;甲醛:11.0wt%;乙酸:1.45wt%;丙酮醇:3.5wt%;得到1:1.8的硫化氢与含氧化合物的摩尔比。使混合物在室温下静置19小时,此时溶液中的硫化氢浓度已降至700ppm。在空白实验中,其与上述实验相同,不同之处在于不添加含氧化合物混合物,19小时后测得硫化氢浓度为1400ppm。