



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103403129 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201180034667. 8

(56) 对比文件

(22) 申请日 2011. 07. 13

US 4556546 A, 1985. 12. 03, 说明书第 3 栏第 15-58 行、第 4 栏第 5 行 - 第 5 栏第 15 行.

(30) 优先权数据

12/836, 037 2010. 07. 14 US

审查员 扈智静

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/043793 2011. 07. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/009396 EN 2012. 01. 19

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 D·R·康普顿

J·拜伦·斯特里克兰

胡安·M·加西亚三世

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 杨洲 郑霞

(51) Int. Cl.

C10G 29/20(2006. 01)

C07C 7/152(2006. 01)

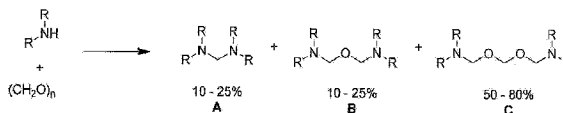
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

$\alpha$ -氨基醚用于从烃中除去硫化氢的用途

(57) 摘要

本发明提供了一种从烃类流体中除去硫化氢的方法。该方法涉及使用  $\alpha$ -氨基醚作为硫化氢清除剂。这允许引入油溶性清除剂来替代水溶性清除剂。



1. 一种用于减少烃类流体中的硫化氢的量的方法,所述方法通过使该流体与有效量的包含硫化氢清除剂的组合物接触,其中硫化氢清除剂的量足以与硫化氢反应来减少蒸汽空间中存在的硫化氢,所述硫化氢清除剂与所述硫化氢的反应产物在所述烃类流体中保持可溶,所述硫化氢清除剂包含至少一种  $\alpha$ -氨基醚。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述组合物包括选自由下述组成的列表的一项:

N, N'-氧双(亚甲基)双(N, N'-二丁胺)、

N, N'-(亚甲基双(氧)双(亚甲基))双(N, N'-二丁胺)、

及其可以包括 N, N, N', N'-四丁基甲烷二胺的任意组合。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述硫化物清除剂与所述硫化氢的所述反应产物并不形成单独的流体层。

4. 如权利要求 1 所述的方法,还包括下述步骤:使仲胺与甲醛等同物反应生成至少一些清除剂。

## $\alpha$ -氨基醚用于从烃中除去硫化氢的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 无

[0003] 有关联邦政府资助的研究或开发的声明

[0004] 不适用

[0005] 发明背景

[0006] 本发明大体涉及处理酸性的气体烃和液体烃以除去其内的硫化氢或降低其内的硫化氢的水平。烃类流体 (hydrocarbon fluid) 中的硫化氢的毒性在行业内是众所周知的。这使得每年花费了相当大的代价和努力来将硫化氢的含量降低至安全的水平。

[0007] 在大型生产设施中,通常更经济的是安装再生系统来处理酸性气体流。这些系统通常采用吸收塔中使用的化合物来接触所产生的流体并选择性地吸收硫化氢和可能的其他毒性物质,诸如二氧化碳和硫醇。吸收化合物随后再生并重新使用在系统内。通常,硫化氢吸收材料包括烷醇胺、PEG、受阻胺以及能够再生的其他物质。

[0008] 用于小型装置的硫化氢去除的非再生清除剂分成四个大概类别:1) 基于醛的、2) 基于金属氧化物的、3) 基于苛性碱的以及 4) 其他工艺。在通过非再生化合物对硫化氢的去除中,清除剂与硫化氢反应生成非致死的化合物或可以从烃中除去的化合物。例如,当醛与硫化氢反应,形成了称为 formthionals (如三噻烷) 的化合物。

[0009] 现有技术的醛清除剂通常包括低分子量的醛和酮及其加合物。低分子量的醛还可以与烷基或烷醇胺结合,正如美国专利第 4,748,011 号公开的。其他醛衍生的清除剂包括低分子量烷醇胺与醛的反应产物,正如美国专利第 4,978,512 号公开的。PCT 申请 WO 92/01481 公开了一种使用某些三取代的六氢-s-三嗪来减少不同应用中的硫化物的方法。德国文献 DE4027300 公开了一种用于除去 H<sub>2</sub>S 和硫醇的再生溶剂。美国专利第 5,347,004 号公开了 1,3,5 烷氧基亚烷基六氢三嗪的用途。PCT 申请 WO 91 US 5232 公开了羟烷基三嗪清除剂,特别是 N, N', N'' - 三(2-羟乙基)六氢-s-三嗪。美国专利第 5,774,024 号公开了烷基三嗪清除剂与季铵盐的组合,其中季铵盐增强了烷基三嗪的功效。然而,这些现有技术的尝试通常是水基化学品且需要充分混合以允许清除剂有效地接触烃类流体并除去硫化氢。

[0010] 因而,明显存在对使用可溶于待处理的烃类流体中的清除剂来从该流体中除去硫化氢的改进方法的需求和应用。本部分所描述的技术并不意在构成对本文引用的任何专利、公布或其他信息相对于本发明是“现有技术”的承认,除非明确这样表示。此外,此部分不应该被解释为意指已经进行了检索或不存在 37 CFR § 1.56(a) 中定义的其他相关信息。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明的至少一个实施方案涉及一种用于从烃类流体中除去硫化氢的方法。该方法包括使所述流体与有效量的包含硫化氢清除剂的组合物接触。硫化氢清除剂的量足以与硫化氢反应来减少释放到蒸汽空间 (vaporspace) 中的硫化氢的量。硫化氢清除剂与硫化氢的反应产物在烃类流体中保持可溶。硫化氢清除剂包含至少一种  $\alpha$ -氨基醚。

[0013] 组合物可以包括选自由下述组成的列表的一项:

[0014] N, N' - 氧双 (亚甲基) 双 (N, N- 二丁胺)、

[0015] N, N' - (亚甲基双 (氧) 双 (亚甲基)) 双 (N, N- 二丁胺)、

[0016] 及其任意组合。

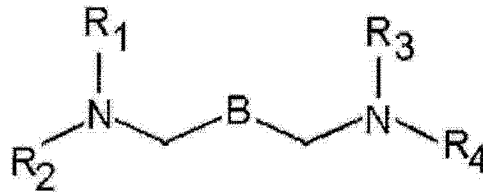
[0017] 硫化物清除剂与硫化氢的反应产物可以不形成单独的流体层。该方法还可以进一步包括下述步骤:使仲胺与甲醛等同物反应生成至少一些清除剂。烃类流体可以是液体。

[0018] 发明详述

[0019] 基于本申请的目的,这些术语的定义如下所示:

[0020] “ $\alpha$ -氨基醚”意指根据下式的分子:

[0021]



[0022] 其中:  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  是含有 1-20 个碳原子的含碳侧链,且包括环状化合物和无环化合物。环状化合物可以是芳族或非芳族的。实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、叔丁基、环戊基、环己基、吗啉代以及苯基且它们都可以是相同的基团或一种或多种不同的基团。B 是醚基,其可以是氧原子或在两端都具有氧原子的基团 (诸如  $-OCH_2O-$  或  $OC_2H_4O-$ )。

[0023] “甲醛等同物”意指包含根据式:  $(CH_2O)_n$  的至少一个基团的物质成分,其中 n 是大于或等于 1 的整数,和 / 或包含甲醛或相关分子诸如多聚甲醛和 / 或 s- 三噁烷的物质成分。

[0024] “烃类流体”意指主要包含有机材料的液体或气体,所述有机材料包括但不限于煤油、原油、原油乳液、油田凝析油 (oilfield condensate)、石油渣油、精炼燃料、蒸馏燃料、燃料油、取暖用油、柴油、汽油、喷气发动机用燃料、船用燃料油及其任何组合。

[0025] “非再生清除剂”意指由清除过程消耗的清除剂。

[0026] “再生清除剂”意指不由清除过程消耗的清除剂。

[0027] “清除剂”意指可用于减少流体介质中诸如但不限于硫化氢的某些其他物质成分的量或减轻这些成分的作用的物质成分,诸如但不限于  $\alpha$ -氨基醚。

[0028] 如果上述定义或在本申请其他任何地方所提及的描述与通常使用的含义、字典中的含义或通过引用并入到本申请中的资料所述的含义 (明确的或暗含的) 不一致,那么本申请和权利要求中的术语尤其应被理解为根据本申请中的定义和描述来解释,而不是根据常用的定义、字典的定义或通过引用并入的定义来解释。鉴于上文,如果术语仅可以按照字典的解释被理解,如果术语由 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 5 版, (2005), (由 Wiley, John & Sons, Inc. 出版) 来定义,那么此定义将控制该术语在权利要求中如何被定义。

[0029] 在至少一个实施方案中,烃类流体中的硫化氢通过将  $\alpha$ -氨基醚清除剂引入到所述流体中来减少。

[0030] 在至少一个实施方案中,  $\alpha$ -氨基醚是烃类流体中使用的清除剂的一部分。制剂包含  $\alpha$ -氨基醚且还可以由载液组成。制剂可以通过机械装置被引入到烃类流体中,所述机械装置包括但不限于注射泵或美国专利第 5, 774, 024 号和第 5, 840, 177 号中公开的任

何机构。在气态烃流体的背景下,可以使气体通过含有清除制剂的吸收塔。

[0031] 使用  $\alpha$ -氨基醚清除剂相比其他清除剂的一个优势在于  $\alpha$ -氨基醚清除剂溶于烃类流体,原因是  $\alpha$ -氨基醚不是水基产品。

[0032] 正如图 1 所示,在至少一个实施方案中,硫化氢清除剂通过仲胺与甲醛或其他甲醛等同物诸如多聚甲醛或 s-三噁烷反应而产生。这产生了主要包含两种形式的  $\alpha$ -氨基醚(化合物 B 和化合物 C)的物质成分。组合物的 10% -25% 是单氧醚(化合物 B)且组合物的 50% -80% 是醚氧之间具有单个碳原子的双氧醚(化合物 C)。反应产物还包含 10-25% 的非醚二胺(化合物 A)。化合物 A 是反应混合物的不可避免的副产物。反应可以通过在溶剂中混合反应物来进行,溶剂诸如但不限于石脑油(石油)重芳烃溶剂(诸如 ExxonMobil 的 Aromatic 150 和 Solvesso)或石脑油轻芳烃溶剂(诸如 Americhem Sales Corporation 的 Aromatic 100)。

[0033] 在至少一个实施方案中,反应混合物中胺与甲醛的比在 1.5 : 1 到 1 : 1.5(包括端点)的范围内且优选在 1.2 : 1 到 1 : 1.2 之间。

[0034] 在至少一个实施方案中,R 和 R' 基团中的任何一个对应于在“ $\alpha$ -氨基醚”的定义中描述的基团 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>中的任一个。

[0035] 在至少一个实施方案中,当 R 是正丁基且 R' 是 H 时,那么:

[0036] 化合物 A 是 N, N, N', N' - 四丁基甲烷二胺,

[0037] 化合物 B 是 N, N' - 氧双(亚甲基)双(N, N-二亚丁基),并且

[0038] 化合物 C 是 N, N' -(亚甲基双(氧)双(亚甲基))双(N, N' - 二丁胺)。

[0039] 至少一些所设想的清除组合物包括含有下述的制剂:

[0040] (化合物 A、B 和 C)、(A 和 B)、(A 和 C)、(B 和 C)、(仅仅 C) 以及 (仅仅 B)。

## 实施例

[0041] 通过参考下面的实施例可以更好地理解前述内容,提供实施例是为了阐释的目的而不是意在限制本发明的范围。

[0042] 测试了烃类流体的样品来确定清除剂的功效。表 1 比较了本发明的组合物在 22°C 下在石脑油中,表 2 是在 22°C 下在煤油中以及表 3 是在 97°C 下在油浆(诸如炭黑油、倾析油以及精炼厂中产生的澄清的油浆)中。样品包含变化水平的硫化氢且用不同剂量的  $\alpha$ -氨基醚清除剂比较地进行处理或保持未处理,并且记录每一种样品中减少的 H<sub>2</sub>S 的量。

[0043] 表 1 :石脑油 22°C

[0044]

处理	H <sub>2</sub> S 水平 (ppm)	ppm 减少的 H <sub>2</sub> S	减少的百分数	剂量比	时间
未处理的	800				
化合物 A-C	20	780	97.5	0.2	2 小时
化合物 A-C	6	794	99.2	0.3	2 小时
化合物 A-C	3	797	99.6	0.2	24 小时
化合物 A-C	<1	>799	99.9	0.3	24 小时
化合物 A-C	12 (4)	788 (796)	98.5 (99.5)	0.2	2 小时 (24 小时)

[0045] 表 2 :煤油 22°C

	处理	H <sub>2</sub> S 水平 (ppm)	ppm 减少的 H <sub>2</sub> S	减少的百分数	剂量比	时间
	未处理的	1400				
[0046]	化合物 A-C	400	1000	71	0.1	2 小时
	化合物 A-C	220	1180	84	0.2	2 小时
	化合物 A-C	95	1305	93	0.3	2 小时

[0047] 表 3 :油浆 97°C

	处理	H <sub>2</sub> S 水平 (ppm)	ppm 减少的 H <sub>2</sub> S	减少的百分数	剂量比	时间
	未处理的	1300				
	化合物 A-C	450	850	65	0.1	2.5 小时
[0048]	化合物 A-C	240	1060	82	0.2	2.5 小时
	化合物 A-C	180	1120	86	0.3	2.5 小时
	化合物 A-C	140	1160	89	0.4	2.5 小时
	化合物 A-C	90	1210	93	0.5	2.5 小时

[0049] 通过根据 ASTM D5705-03 测量蒸汽空间的硫化氢水平来确定蒸汽空间中存在的 H<sub>2</sub>S 的量。通过非 60°C 的温度下运行来改变测试过程。将 1 加仑的样品分成多个 500 毫升的样品用于测试。处理过的容器被预先加载化合物 A-C, 然后待测试的流体被倾倒入该容器中。

[0050] 在每一个实施例中, 剂量比是用于确定样品的 ppm 处理率的数值。对表 1 来说, 未处理的样品在蒸汽空间中产生 800ppm 的硫化氢测量值。0.2 的剂量比表示用 160ppm 的添加剂处理样品。0.3 的剂量比表示用 240ppm 的添加剂处理样品。

[0051] 此数据表明样品  $\alpha$ -氨基醚清除剂的存在在相对短的时间量内减少了烃类流体中的 H<sub>2</sub>S 且在测试之前被暴露于  $\alpha$ -氨基醚的时间越长, 继续减少 H<sub>2</sub>S。

[0052] 虽然本发明可以体现为许多不同的形式, 但是在附图中示出了且在本文中详细描述了本发明的具体的优选实施方案。本公开内容是本发明原理的示例且不意图将本发明限于所阐释的特定实施方案。本文提到所有专利、专利申请、科学论文以及任何其他参考材料在此通过引用全文并入。此外, 本发明包括本文描述的和本文并入的一些或所有的不同实施方案的任何可能的组合。

[0053] 上述公开内容意图是阐释性的且不是无遗漏的。本描述将使本领域技术人员想到许多的变化和可选方案。所有这些可选方案和变化意图被包括在权利要求的范围内, 其中术语“包括”意指“包括, 但不限于”。本领域技术人员可以认识到本文描述的具体实施方案的其他等同物, 该等同物也意图由权利要求所包括。

[0054] 本文公开的所有范围和参数应理解为包括其中所包含的任何和所有的子范围以及端点之间的每个数。例如, 所陈述的范围“1 到 10”应被认为包括最小值 1 与最大值 10 之间 (且包括 1 和 10) 的任何和所有的子范围; 即, 以最小值 1 或更大开始的 (如, 1 到 6.1) 且以最大值 10 或更小结束的 (如 2.3 到 9.4, 3 到 8, 4 到 7) 所有子范围, 以及最后是该范围内所包含的每一个数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 以及 10。

[0055] 这完成了本发明的优选的和可选择的实施方案的描述。本领域技术人员可以认识到本文描述的具体实施方案的其他等同物, 该等同物意图由附于此的权利要求所包括。

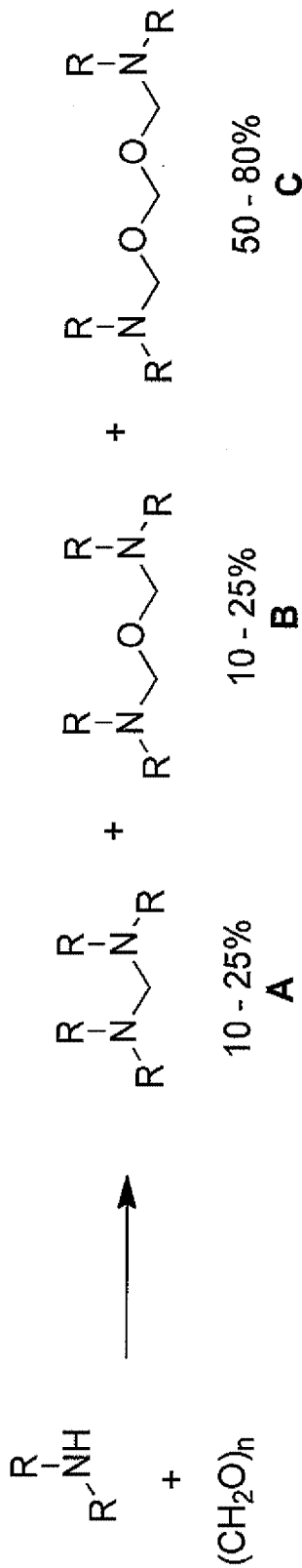


图 1