



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109819658 B

(45) 授权公告日 2021.03.09

(21) 申请号 201780036872.5

(22) 申请日 2017.05.17

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109819658 A

(43) 申请公布日 2019.05.28

(30) 优先权数据

15/200,390 2016.07.01 US

15/200,471 2016.07.01 US

15/467,688 2017.03.23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/061830 2017.05.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/001631 EN 2018.01.04

(73) 专利权人 科莱恩国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

专利权人 科莱恩私人控股公司

(72) 发明人 A·P·奥利维拉菲尔霍 A·基纳

G·泰勒 J·怀尔德 J·比吉尔

A·尤瑟夫 M·克鲁尔 M·萨尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

代理人 邹智弘

(51) Int.CI.

C09K 8/035 (2006.01)

C07C 45/00 (2006.01)

C07D 251/02 (2006.01)

C09K 8/532 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1845890 A, 2006.10.11

CN 1552523 A, 2004.12.08

CN 1426384 A, 2003.06.25

CN 105749591 A, 2016.07.13

US 3880754 A, 1975.04.29

CN 1125430 A, 1996.06.26

US 2005218379 A1, 2005.10.06

US 4978512 A, 1990.12.18

US 6117310 A, 2000.09.12

US 6348483 B1, 2002.02.19

CN 111163855 A, 2020.05.15

王宗德等.羟基香茅醛缩醛类化合物的合成及对蚊虫的驱避活性.《昆虫学报》.2010, (第11期),

审查员 张申申

权利要求书5页 说明书22页

(54) 发明名称

增效的缩醛组合物以及用于清除硫化物和硫醇的方法

(57) 摘要

本发明提供了组合物,其包含I.不含氮的一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和II.不含氮的多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和任选的III.至少一种反应产物,其来自III.a)甲醛,和III.b)胺,选自具有1至4个碳原子的烷基伯胺以及具有2至4个碳原子的羟基烷基伯胺,和任选的IV.至少一种固体抑制试剂,其选自IV(a).碱金属或碱土金属氢氧化物IV(b).

单、二或三羟烷基、芳基或烷基芳基胺,IV(c).

单、二或三烷基、芳基或烷基芳基伯、仲和叔胺,

或IV(d).多官能胺,和IV(e).第IV(a)至IV(c)组化合物的混合物其中烷基为C₁至C₁₅,芳基为C₆至C₁₅和烷基芳基为C₇至C₁₅。

1. 组合物用于清除硫化氢和/或硫醇的用途, 其包含

I. 不含氮的一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物, 和

II. 不含氮的多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物, 其中

所述反应产物I.和II.选自半缩醛和缩醛,和

所述醛或酮含有1至10个碳原子,和

所述一元醇包含1至15个碳原子，和

所述多元醇含有2至20个碳原子和2至6个羟基。

2. 根据权利要求1所述的用途，所述组合物另外包含

III. 来自甲醛与选自氨和胺的化合物的至少一种反应产物, 所述胺选自具有1至4个碳原子的烷基伯胺和具有2至4个碳原子的羟基烷基伯胺。

3. 根据权利要求1或2所述的用途，所述组合物另外包含

IV. 至少一种无机或有机碱性化合物,其起固体抑制试剂的作用。

4. 根据权利要求1或2所述的用途，其中所述醛或酮含有1至4个碳原子。

5. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述醛或酮选自甲醛、多聚甲醛、乙二醛、乙醛、丙醛、丁醛和戊二醛。

6. 根据权利要求1或2所述的用途，其中所述醛或酮为甲醛。

7. 根据权利要求1或2所述的用途，其中所述一元醇包含1至5个碳原子。

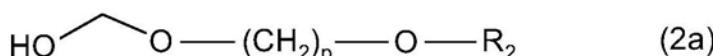
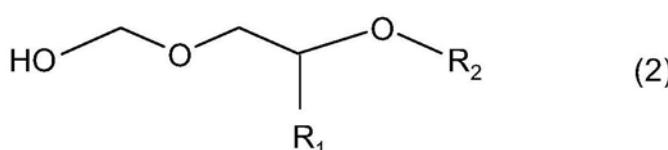
8. 根据权利要求1或2所述的用途，其中所述一元醇为脂族醇。

9. 根据权利要求1或2所述的用途，其中所述一元醇选自甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇和辛醇，及其任意混合物。

10. 根据权利要求9所述的用途，其中所述丙醇包括异丙醇。

11. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述多元醇选自单乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、季戊四醇、甘油和甘油的低聚物。

12. 根据权利要求1或2所述的用途, 其中所述多元醇与醛或酮之间的反应产物选自式(2)至(5)的化合物

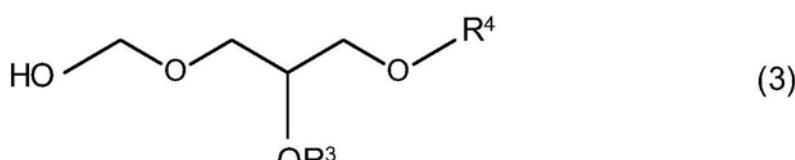


其中

p为2至10的数,和

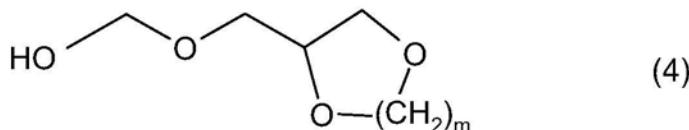
R₁为H或C₁至C₈烷基，和

R₂为CH₂OH, 和



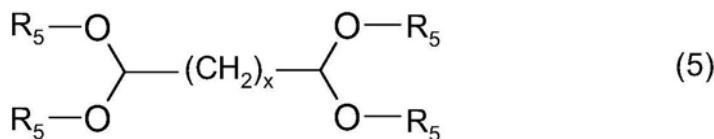
其由

R₃和R⁴独立地为H或CH₂OH



其中

m为1至10,和



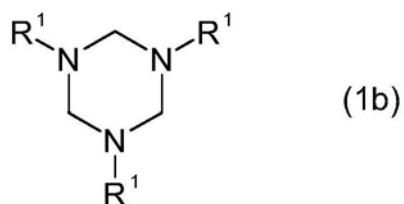
其中

R₅为H、CH₃、(CH₂)_zCH₃

z为1至10

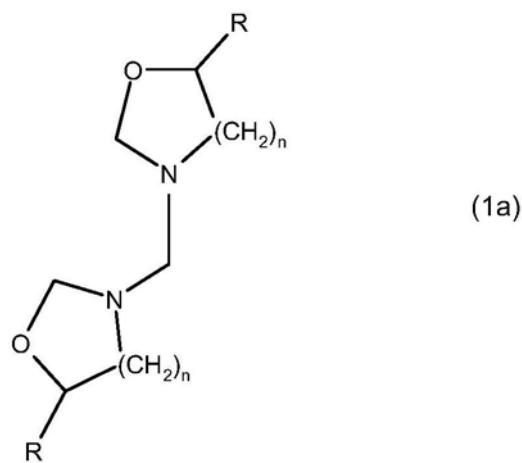
x为1至5。

13. 根据权利要求2所述的用途,其中胺与甲醛的反应产物III对应于式(1b)



其中每个R¹为C₁至C₄烷基或C₂至C₄羟烷基。

14. 根据权利要求2所述的用途,其中胺与甲醛的反应产物III对应于式(1a)



其中

R为H或甲基,和

n为1或2。

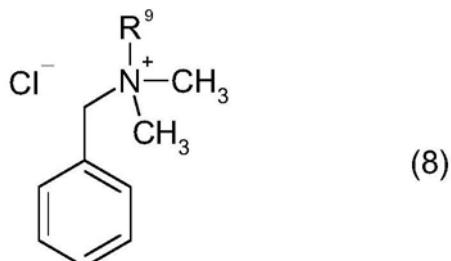
15. 根据权利要求14所述的用途,其中所述式(1a)的化合物为3,3'-亚甲基双-5-甲基-噁唑烷。

16. 根据权利要求2所述的用途,其中胺与甲醛的反应产物III在组合物中以1重量%至20重量%的量存在。

17. 根据权利要求16所述的用途,其中胺与甲醛的反应产物III在组合物中以5重量%

至15重量%的量存在。

18. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述组合物还包含根据式(8)的烷基二甲基苯基氯化铵作为腐蚀抑制剂



其中R⁹为C₈至C₁₈烷基。

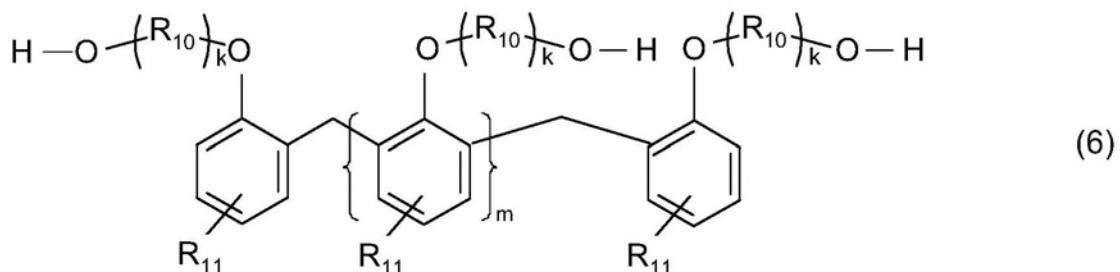
19. 根据权利要求18所述的用途,其中式(8)的化合物以介于0.01与5重量%之间的量存在。

20. 根据权利要求1所述的用途,其中所述组合物还包含破乳剂,其以介于0.1至10重量%之间的量存在。

21. 根据权利要求20所述的用途,其中所述破乳剂选自聚山梨醇酯、脂肪醇、包含氧化乙烯的聚合物、包含氧化丙烯的聚合物、烷基聚葡萄糖苷、烷基苯磺酸。

22. 根据权利要求20所述的用途,其中所述破乳剂选自氧化乙烯-氧化丙烯共聚物、烷基酚乙氧基化物、烷基聚氧化乙烯、以及乙氧基化的和/或丙氧基化的烷基苯酚-甲醛树脂。

23. 根据权利要求20或21所述的用途,其中所述破乳剂对应于式(6)



其中

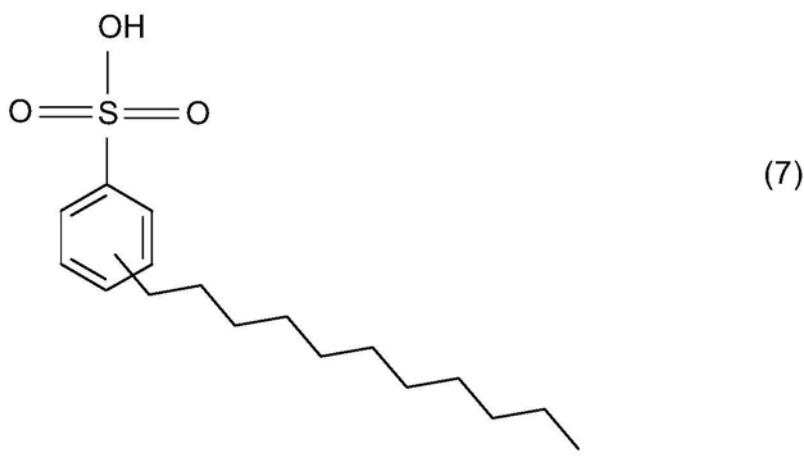
R₁₀为C₂至C₄亚烷基,

R₁₁为C₁至C₁₈烷基,

k为1至200的数,

m为1至100的数。

24. 根据权利要求20所述的用途,其中所述破乳剂为十二烷基苯磺酸



25. 根据权利要求20或21所述的用途,其中所述破乳剂为至少一种式(6)的化合物与至少一种式(7)的化合物以5:1至1:5的重量比的混合物。

26. 根据权利要求3所述的用途,其中所述碱性化合物IV.选自

IV (a) .碱金属盐或碱土金属盐,

IV (b) .氨;烷基胺、芳基胺或烷基芳基胺,

IV (c) .羟烷基胺、羟基芳基胺或羟烷基芳基胺,

IV (d) .多官能胺,其除了氨基以外还含有选自氨基、醚基团和酸基团或其酯、酰胺或盐的至少一个另外的官能团,

IV (e) .第IV (a) 至IV (c) 组的化合物的混合物,

其中“烷基”意指C₁至C₂₀烷基,“芳基”意指C₆至C₂₀芳基和“烷基芳基”意指C₇至C₂₀烷基芳基。

27. 根据权利要求1或2所述的用途,其包含1至50重量%的一元醇与醛或酮之间的反应产物。

28. 根据权利要求27所述的用途,其包含5至25重量%的一元醇与醛或酮之间的反应产物。

29. 根据权利要求1或2所述的用途,其包含1至95重量%的多元醇与醛或酮之间的反应产物。

30. 根据权利要求29所述的用途,其包含20至75重量%的多元醇与醛或酮之间的反应产物。

31. 根据权利要求3所述的用途,其包含0.1至10重量%的至少一种固体抑制试剂。

32. 根据权利要求31所述的用途,其包含0.5至5重量%的至少一种固体抑制试剂。

33. 根据权利要求1或2所述的用途,其中包含加至100重量%的水。

34. 根据权利要求1所述的用途,其中从由地下地层产生的流体或气体中进行清除。

35. 根据权利要求1所述的用途,其中从气体中清除在接触塔中或通过直接注入所述气体而进行。

36. 用于清除硫化氢和/或硫醇的方法,包括向包含这样的硫化氢或硫醇的介质添加包含如下的组合物:

I. 不含氮的一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和

II. 不含氮的多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,其中

所述反应产物I.和II.选自半缩醛和缩醛,和

所述醛或酮含有1至10个碳原子,和

所述一元醇包含1至15个碳原子,和

所述多元醇含有2至20个碳原子和2至6个羟基。

37. 来自甲醛与选自氨和胺的化合物的反应产物作为反应中的增效剂的用途,所述胺选自具有1至4个碳原子的烷基伯胺和具有2至4个碳原子的羟基烷基伯胺,所述反应在硫化氢和/或硫醇与包含以下的组合物之间进行:

I. 不含氮的一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和

II. 不含氮的多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,

其中所述反应产物I.和II.为半缩醛和/或缩醛,和

所述醛或酮含有1至10个碳原子,和

所述一元醇包含1至15个碳原子,和

所述多元醇含有2至20个碳原子和2至6个羟基。

38. 无机或有机碱性化合物作为反应中的固体抑制试剂的用途,所述反应在硫化氢和/或硫醇与包含以下的组合物之间进行:

I. 不含氮的一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和

II. 不含氮的多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,

其中所述反应产物I.和II.为半缩醛和/或缩醛,和

所述醛或酮含有1至10个碳原子,和

所述一元醇包含1至15个碳原子,和

所述多元醇含有2至20个碳原子和2至6个羟基。

增效的缩醛组合物以及用于清除硫化物和硫醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过使用缩醛与来自甲醛和胺的反应产物和固体抑制试剂的增效组合从液体和/或气体中清除硫化氢的组合物和方法。含有本发明的组合物的制剂具有在清除硫化氢和/或硫醇方面的特别的适用性,而同时防止经常与使用现有技术的化学品和/或制剂相关的不需要的乳液的形成和/或不需要的副产物的沉积。

背景技术

[0002] 含有巯基基团 (-SH) 的化合物并且特别是硫化氢的存在在许多工业中提出了挑战。它们的存在可以产生明显的健康、安全和环境挑战。存在许多不同类型的含有巯基基团的化合物(“巯基化合物”),其中最经常遇到的分子包括硫化氢 (H₂S),含有R-SH基团的有机硫化合物(也称为硫醇)、硫代羧酸RC(0)SH、二硫代羧酸RC(S)SH以及相关化合物。

[0003] 在油气工业中,世界上许多地方的原油和天然气的H₂S含量足够高而引起环境和安全危害。硫化氢是可燃的、腐蚀性和高毒性气体。H₂S为硫的最低还原形式并且通过经常见于厌氧油田环境中的硫酸盐还原菌 (SRB) 产生或者由于通过烃的热化学硫酸盐还原 (TSR) 和热裂解引起。随着采出原油,其减压,并且溶解的H₂S被释放,然后可以在钻井过程期间被转移至例如油基钻井液,并且随着将钻井液从井再循环至地表时,这可能成为危险。在原油和天然气的开采阶段期间,H₂S气体可以产生重大的资产 (asset) 完整性风险,因为其为酸气体并且在溶于采出水时产生非常腐蚀性的环境。此外,H₂S的存在增加了硫化物应力开裂、氢脆化和一些结构材料的点蚀的风险并且需要被去除,从而安全地加工流体和气体。

[0004] 巍基化合物的气味在例如金属加工环境中也是挑战,同等地在水处理过程中也是如此,不管是市政(例如废水处理)还是工业(例如采矿水的再循环)。SRB经常存在于再循环流体系统中,并且尽管通常可以通过使用杀生物组合物控制细菌,但是经常丢失对系统中的生物学的控制,这导致系统中发展出有害的H₂S和/或硫醇。此外,杀生物剂在形成H₂S之后将其去除时是低效的,并且仅传闻经由氧化(例如次氯酸钠应用)或由于在它们分解期间释放低水平的醛(例如与戊二醛)而进行清除。巍基化合物且特别是H₂S可以在密闭空间中在气相中带来环境、毒性和完整性挑战,例如,在污水处理设施中并且特别是在用于湿气敏感材料的运输和储存容器中,所述湿气敏感材料可以放出H₂S,其可以积聚在气态顶部空间。将会希望获得可以降低在这样的位置中的H₂S浓度的清除剂。

[0005] 最经常使用的巍基清除剂基于金属,例如铜、锌或铁,其转化成不溶的硫化物。已提出许多替代的不用金属的方法而在含烃的系统中清除硫化氢和控制巍基气味,包括:

[0006] WO-98/02501描述了使用通过含有3至7个碳原子的1,2或1,3氨基醇与含有4个以下碳原子的醛反应制备的双噁唑烷,例如3,3'-亚甲基双-5-甲基噁唑烷。可以通过选择起始原料来控制这些产物的相对油和水溶解度。这些双噁唑烷与存在于油气料流中的巍基化合物反应以将其中和并且因此将其清除。

[0007] US-5347004教导了将任选地与氨和/或烷基胺混合的烷氧基亚烷基胺与醛的反应

产物用于从喷射到反应产物的水溶液中的气体料流中去除H₂S。

[0008] WO-2014/031537教导了将释放醛的化合物,优选乙内酰脲类用于从烃流体中去除巯基化合物。

[0009] US-3928211描述了无机锌盐(最优选碳酸锌)的用途,优先用有机分散剂如含木质素的材料将其分散至水性或非水性油井钻井液中,用于清除含水钻井液中的硫化氢。

[0010] WO-2002/051968教导了用于降低液体或气体中的硫化氢水平的方法,其通过将液体或气体用可来源于含羰基基团的化合物与醇、硫醇、酰胺、硫代酰胺、脲或硫脲的反应的H₂S清除剂产物进行处理。含羰基基团的化合物优选为甲醛,并且优选所述产物可来源于甲醛与不含胺的醇或脲(选自乙二醇、丙二醇、甘油、二乙二醇、三乙二醇、乙醇、正丁醇、糖、低分子量聚乙烯醇、蓖麻油脂肪酸和脲)的反应。更特别地,将清除剂产物与胺,特别是单乙醇胺或单乙醇胺三嗪一起使用。

[0011] US-4978512教导了降低H₂S水平的方法,所述方法包括使含H₂S的介质与尤其是羧酸和双噁唑烷接触。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供组合物,可以将所述组合物用于清除原油、采气、产水、注水及其组合中的巯基化合物,优选地,但不限于,H₂S和/或硫醇。本发明的组合物相对于现有技术的制剂和化学品而言值得注意的是改进的安全性和性能,即,它们应当含有少量有毒物质如甲醛,甚至在延长的储存下也是如此,具有较高的清除效率,并且特别是对于处理气体,例如天然气而言确保在短的接触时间内有效清除巯基化合物。此外希望获得不产生可能无意中污染正在处理它们的系统的不需要的固体副产物和/或形成乳液的清除剂。

[0013] 已出人意料地发现,包含一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物以及多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物的组合物显示出与单独的醇的反应产物相比在清除巯基化合物方面改进的能力。这样的组合物允许i)更低的清除剂剂量率来获得相同水平的巯基化合物残留量和/或ii)采用相同的清除剂剂量率的更低水平的巯基化合物残留量。此外,与甲醛与胺的至少一种反应产物(在下文也称为“增效剂”)组合,可以明显加速由一元醇和多元醇与醛和/或酮的反应产物提供的清除H₂S和/或硫醇的动力学。替代地或除了组合物的第一两种组分以外,混合作为另外的增效添加剂的固体抑制试剂便于在连续操作的清除过程中去除巯基反应产物。此外,这样的混合延长了在含有一元醇和多元醇与醛和/或酮的反应产物的接触塔中的巯基化合物的气体穿透时间。

[0014] 使用本发明的增效剂和/或另外的增效剂能够使混合的半缩醛和缩醛有效得多地与巯基化合物并且特别是与H₂S反应。相信在该反应中所涉及,但是不应当视为以任何方式限制本发明的机理由于以下可能性而发生:增效剂组分优先与H₂S反应,形成中间体反应络合物,然后使其转而与半缩醛或者缩醛反应,重整增效剂的分子并且释放存在于缩醛中的相应的醇。在H₂S清除过程之后,残余的增效剂然后起腐蚀抑制剂作用,保护应用它的管线和设备的完整性。

[0015] 在本申请的范围内,表述“半缩醛”和“缩醛”涵盖醇与醛或酮的反应产物,即当在与一元和/或多元醇的反应中使用酮替代醛时,它们包括半缩酮或者缩酮。表述“(半)缩醛”涵盖半缩醛、缩醛和它们的混合物,其经常在醇与羰基化合物的反应期间形成。

- [0016] 在本发明的第一方面中提供了组合物,其包含
- [0017] I.不含氮的一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和
- [0018] II.不含氮的多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物。
- [0019] 在本发明的第二方面中提供了组合物,其包含
- [0020] I.不含氮的一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和
- [0021] II.不含氮的多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和
- [0022] III.来自甲醛与氨和/或胺的至少一种反应产物,所述胺选自具有1至10个碳原子的烷基伯胺和具有2至10个碳原子的羟基烷基伯胺。
- [0023] 在本发明的第三方面中提供了组合物,其包含
- [0024] I.不含氮的一元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和
- [0025] II.不含氮的多元醇与醛或酮之间的至少一种反应产物,和
- [0026] III.来自甲醛与氨和/或胺的至少一种反应产物,所述胺选自具有1至10个碳原子的烷基伯胺和具有2至10个碳原子的羟基烷基伯胺,和
- [0027] IV.至少一种无机或有机碱性化合物,其起固体抑制试剂的作用。
- [0028] 在本发明的第四方面中提供了本发明的第一、第二或第三方面的组合物作为巯基化合物的清除剂用于油田作业和过程系统中的应用的用途。
- [0029] 在本发明的第五方面中提供了用于在油田作业和过程系统中清除巯基化合物的方法,所述方法包括向易于释放巯基化合物的系统添加本发明的第一、第二或第三方面的组合物。
- [0030] 在本发明的第六方面中提供了来自III.甲醛与氨和/或胺的至少一种反应产物作为反应中的增效剂的用途,所述胺选自具有1至10个碳原子的烷基伯胺和具有2至10个碳原子的羟基烷基伯胺,所述反应在
- [0031] a) I.不含氮的一元醇与醛或酮之间的反应产物,和
- [0032] a) II.不含氮的多元醇与醛或酮之间的反应产物,和
- [0033] b) 巍基化合物之间进行。
- [0034] 在本发明的优选的实施方案中,在本发明的任意方面中存在至少一种破乳剂(V)和/或腐蚀抑制剂(VI)。
- [0035] 第I组
- [0036] 第I组化合物为一元醇与醛或酮的反应产物。一元醇不包含氮。
- [0037] 优选的作为起始原料的一元醇为烷基、芳基和芳基烷基醇,其含有一个羟基基团和1至15个碳原子,更优选1至10个碳原子并且特别是2至5个碳原子,例如1至5个、2至15个或2至10个碳原子。优选的醇的羟基基团键合至脂族、脂环族和/或芳族结构部分,优选键合至脂族、脂环族和/或芳族烃结构部分,并且更特别地键合至脂族或环脂族结构部分。脂族和环脂族结构部分可以为饱和的或不饱和的,优选它们是饱和的。具有3个以上碳原子的脂族结构部分可以为直链的或支链的。更特别地,一元醇为脂族的。特别是,所述醇为烷基醇。优选的醇的实例为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇以及戊醇、己醇、庚醇和辛醇的各种异构体,例如2-乙基己醇,和它们的混合物。特别优选的是甲醇和乙醇。
- [0038] 优选的作为起始原料的醛或酮含有一个或更多个羰基基团,更优选一个或两个羰基基团并且特别是一个羰基基团。此外,优选的醛和酮含有1至10个碳原子,更优选1至7个,

并且特别是1至4个碳原子。在优选的醛中，羰基基团携带一个并且在优选的酮中携带两个脂族脂环族和/或芳族取代基，更优选脂族、脂环族和/或芳族烃取代基。优选的脂族和环脂族取代基可以为饱和的或不饱和的，最优选它们是饱和的。在酮中，两个取代基可以为相同的或不同的。

[0039] 在优选的实施方案中，羰基化合物为醛，更优选单醛或二醛，并且特别是甲醛。应当理解的是，术语“醛”和“甲醛”包括前体，例如多聚甲醛、福尔马林以及可以在与醇反应期间从其中释放或放出基础结构HCHO的其它化学形式。其它合适的醛包括例如乙醛、丙醛、丁醛、戊二醛和乙二醛。合适的酮包括例如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丙基酮、己酮和庚酮。

[0040] 如果需要，可以使用两种或更多种羰基化合物，例如上文提及的两种或更多种醛，例如甲醛与一种或更多种其它醛的混合物。

[0041] 在一元醇与醛和/或酮之间的反应中，可以将所述醛的一部分或全部转化成半缩醛和/或缩醛。在优选的实施方案中，反应产物为半缩醛。在优选的实施方案中，将至少50摩尔%的醇，更优选60至99摩尔%的醇，特别是65至95摩尔%的醇，并且特别优选70至90摩尔%的醇，例如大于60摩尔%，大于65摩尔%，大于70摩尔%的醇，或50至99摩尔%，50至95摩尔%，50至90摩尔%，60至95%，60至90摩尔%，65至99摩尔%，65至90摩尔%，70至99摩尔%或70至95摩尔%的醇转化成半缩醛和/或缩醛。在转化程度低的情况下，一些未反应的一元醇保留在组合物中。已证明在反应混合物中存在残余的醇是有利的，因为在其与巯基化合物反应时经常减少固体沉淀物的形成。此外，保留的醇将会起溶剂的作用。

[0042] 第II组

[0043] 第II组化合物为多元醇与醛或酮的反应产物。多元醇不含有氮。

[0044] 优选的作为起始原料的多元醇含有2至20个碳原子和两个或更多个羟基基团。优选的多元醇含有2至6个，更优选3至6个羟基。优选的多元醇含有2至50个，更优选2至20个并且特别是3至10个碳原子，例如2至10个碳原子，3至50个碳原子或3至20个碳原子。优选地，它们为脂族的。优选的多元醇的实例为乙二醇，丙二醇，丁二醇，戊二醇，新戊二醇，己二醇，甘油，季戊四醇，二乙二醇，三乙二醇，具有2至15个并且特别是3至10个，例如2至10个或3至15个重复单元的甘油的低聚物，糖分子(即单糖或二糖化合物)，或低分子量的聚乙烯醇，使得与羰基起始原料的反应产物保持液态。优选的是，多元醇中的羟基基团的数量低于或最多等于碳原子的数量。最优选的多元醇为乙二醇和甘油。

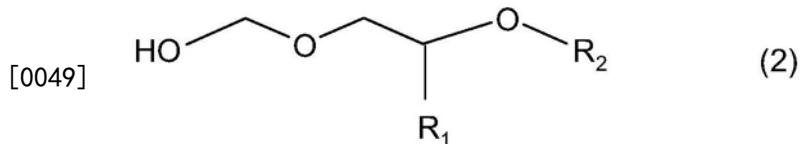
[0045] 对于第II组化合物的优选的作为起始原料的醛和酮为已经在上文关于第I组所描述的醛和酮。第II组化合物的最优选的醛为甲醛。用于与多元醇反应的醛或酮可以与用于一元醇的醛或酮相同，或其可以为不同的醛或酮。

[0046] 在多元醇与醛和/或酮之间的反应中，可以将羟基基团的一部分或全部转化成半缩醛和/或缩醛。在优选的实施方案中，将至少50摩尔%的羟基基团，更优选60至99摩尔%的羟基基团，特别是65至95摩尔%的羟基基团，并且特别优选70至90摩尔%的羟基基团，例如大于60摩尔%，大于65摩尔%，大于70摩尔%，%的醇，50至99摩尔%，50至95摩尔%，50至90摩尔%，60至95%，60至90摩尔%，65至99摩尔%，65至90摩尔%，70至99摩尔%或70至95摩尔%的羟基基团转化成半缩醛和/或缩醛。在转化程度低的情况下，一些未反应的多元醇保留在组合物中。已证明在反应混合物中存在残余的羟基基团是有利的，因为在其与巯基化合物反应时经常减少固体沉淀物的形成。此外，保留的醇将会起溶剂的作用。

基化合物反应时减少了固体沉淀物的形成。

[0047] 在特别优选的实施方案中,反应产物主要为来源于多元醇的半缩醛。特别优选的是这样的反应产物,其中半缩醛与缩醛之间基于摩尔计的比例为介于50:1与1:10之间,并且特别是介于20:1与1:2之间,例如介于50:1与1:2之间或介于20:1与1:10之间。

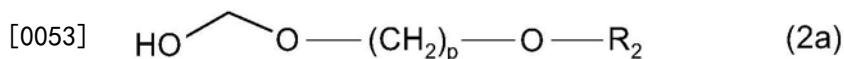
[0048] 可被用作清除剂的优选的多元半缩醛化合物由以下结构(2)至(5)描述:



[0050] 其中,

[0051] R₁为H或C₁至C₈烷基,和

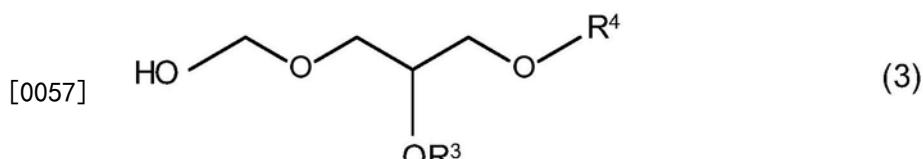
[0052] R₂为H或CH₂OH。



[0054] 其中

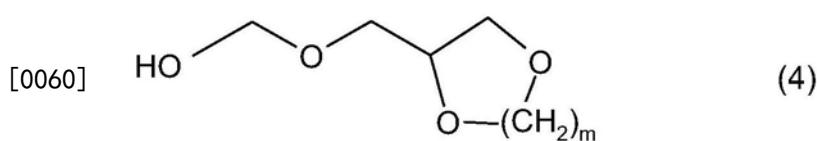
[0055] p为2至10的数,和

[0056] R₂为H或CH₂OH



[0058] 其中

[0059] R₃和R₄独立地为H或CH₂OH

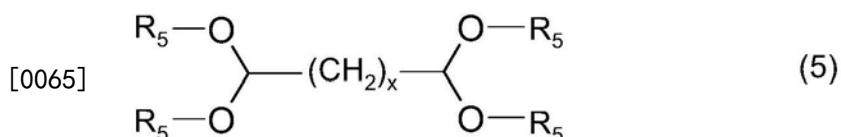


[0061] 其中

[0062] m为1至10,优选1或2。

[0063] 最优选的结构为可来源于甘油或乙二醇的那些。这些对应于式(3)和(4),或式(2),其中R₁为H。

[0064] 在另一特别的优选的实施方案中,半缩醛可以具有以下结构



[0066] 其中,

[0067] R₅为H、CH₃、(CH₂)_zCH₃,条件是并非全部R₅都是氢,

[0068] z为1至10,和

[0069] x为1至5。

[0070] 文献中描述了醛和酮与醇的反应。”Formaldehyde”,第265页,Joseph Frederic Walker,1975重印,Robert E.Krieger Publishing Company Inc.公开了当使甲醛和醇在

中性或碱性条件下在一起时获得半缩醛，并且它们容易在伯醇和仲醇的情况下形成。

[0071] 可以在单独的反应中实现第I组和第II组的化合物的合成。优选地，其在同时反应中使用一锅反应通过装入一元醇和多元醇的混合物并且使该混合物与醛和/或酮反应而完成。当用于与一元醇反应的醛与用于与多元醇反应的醛相同时，一锅反应是特别优选的。

[0072] 在第I组和第II组的化合物的合成中，羟基基团比羰基基团的摩尔比优选为介于20:1与1:5之间，且更优选介于10:1与1:2之间，并且特别是介于2:1与1:1之间，例如介于20:1与1:2之间或介于20:1与1:1之间或介于10:1与1:5之间或介于10:1与1:1之间或介于2:1与1:5之间或介于2:1与1:2之间。

[0073] 第III组

[0074] 第III组组分是任选的。第III组化合物为甲醛与氨和/或胺的反应产物，所述胺选自具有1至10个碳原子的烷基伯胺和具有2至10个碳原子的羟基烷基伯胺。该组包括本发明的增效剂组分。

[0075] 优选的伯胺包含1至4个碳原子，优选的羟基伯胺包含2至4个碳原子。特别优选的羟基伯胺对应于式(1)

[0076] **HO □ A □ NH₂ (1)**

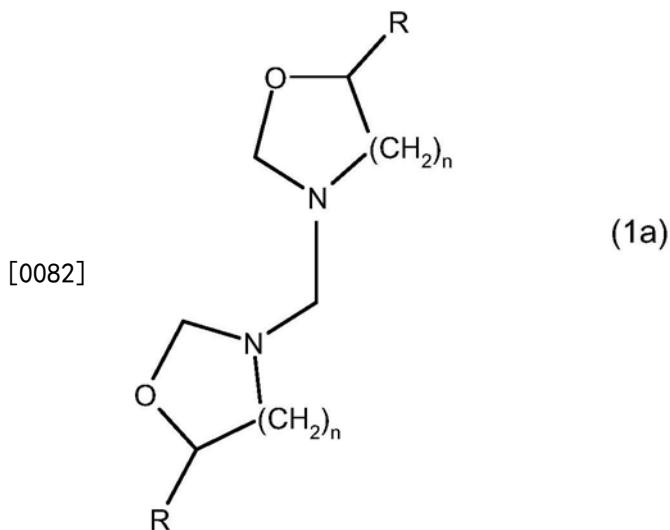
[0077] 其中，A为具有2至4个碳原子的直链或支链亚烷基基团。

[0078] 适合于本发明的含氮化合物的实例包括，但不限于：氨、甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、单乙醇胺、1-氨基-2-丙醇、3-氨基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、3-氨基-1-丁醇、3-氨基-1-丁醇、2-乙氧基丙胺、3-乙氧基丙胺、1-甲氧基异丙胺和2-甲氧基乙胺。

[0079] 含氮化合物和甲醛可以以任意摩尔比反应，其中优选的比例为1摩尔醛比10摩尔含氮化合物至10摩尔醛比1摩尔含氮化合物，更优选的比例为1摩尔醛比5摩尔含氮化合物至5摩尔醛比1摩尔含氮化合物，甚至更优选的比例为1摩尔醛比3摩尔含氮化合物至3摩尔醛比1摩尔含氮化合物，并且最优选的比例为1摩尔醛比1摩尔含氮化合物。

[0080] 由甲醛与含氮化合物的反应形成的胺缩醛(aminal)的结构取决于所选择的含氮化合物以及所选择的甲醛与氮化合物之间的摩尔比，如对于本领域普通技术人员而言是不言而喻那样。类似地，还可以使上述含氮化合物的混合物反应，从而形成单数的(singular)，或各种胺缩醛的混合物，也如对于本领域普通技术人员而言显而易见那样。

[0081] 在一个优选的实施方案中，反应产物对应于式(1a)



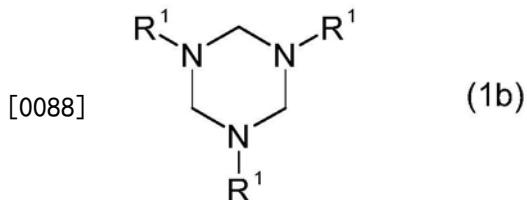
[0083] 其中

[0084] R为H或甲基,和

[0085] n为1或2。

[0086] 在特别优选的实施方案中,R为CH₃。在另一特别优选的实施方案中,n为1。在特别优选的实施方案中,n为1和R为CH₃。该化合物的名称为3,3'-亚甲基双-5-甲基-噁唑烷(MBO)。

[0087] 在另一优选的实施方案中,反应产物对应于式(1b)



[0089] 其中每个R¹为C₁至C₄烷基或C₂至C₄羟烷基。特别优选的化合物的实例为六氢-1,3,5-三甲基-s-三嗪、六氢-1,3,5-三乙基-s-三嗪、六氢-1,3,5-三(羟甲基)-s-三嗪和六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-s-三嗪。

[0090] 结构1a和1b的不同反应产物的混合物是同样适合的。取代基R和R¹可以为相同的或不同的。

[0091] 第IV组

[0092] 第IV组组分是任选的。第IV组化合物为无机或有机碱性化合物。该组包括固体抑制试剂。

[0093] 通过第I组和第II组化合物与硫化氢的反应通常形成的固体为1,3,5-三噻烷。将碱性化合物添加至第I和II组的化合物防止或至少延迟了在与巯基化合物反应时形成难溶的1,3,5-三噻烷。不受制于该理论,相信不同的中间体,例如聚氧亚甲基硫醚低聚物由于存在第IV组的碱性化合物而得以形成和稳定化。通过防止形成固体,清除性组合物保持均质并且特别是在接触塔应用中允许更有效和直至定量地使用第I和II组的化合物的(半)缩醛,并且由此减少所需要的化学品的量。这可以在这样的清除应用中导致延长的气体穿透时间。另外,在用于例如从天然气料流中连续清除巯基化合物的直接注入应用中,液体反应产物的去除比固体的去除容易得多并且不容易堵塞管道。

[0094] 此外,在第IV组的碱性化合物存在下,化合物I和II的稳定性上升,并且减少或甚至防止了甲醛放气。这导致在组合物上方的空间中的游离甲醛的减少的水平并且由此改进处理本发明组合物的人员的安全。

[0095] 优选地,第IV组的化合物可溶于第I和II组的化合物的混合物或可与其混溶。在另外的优选的实施方案中,第IV组的化合物在含水溶剂存在下可溶于第I和II组的化合物的混合物的制剂中或可与其混溶。

[0096] 在优选的实施方案中,碱性化合物选自

[0097] IV (a) . 碱金属盐或碱土金属盐,

[0098] IV (b) . 氨;烷基、芳基或烷基芳基胺,

[0099] IV (c) . 羟烷基、羟基芳基或羟烷基芳基胺,

[0100] IV (d) . 多官能胺,和

[0101] IV (e) . 第IV (a) 至IV (c) 组的化合物的混合物。

[0102] 在芳基胺中,N原子键合至芳族体系。在烷基芳基胺中,N原子可以键合至芳族体系或烷基基团。

[0103] 碱金属和碱土金属盐IV (a) 的优选的阳离子来源于锂、钠、钾、铷、铍、镁、钙和锶,其中特别优选的是钠、钾和钙。优选的阴离子为氢氧根和碳酸根基团,其中特别优选的是氢氧根。优选的碱金属或碱土金属盐的实例为LiOH、NaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Be(OH)₂、Na₂CO₃、K₂CO₃、NaHCO₃、KHCO₃、BeCO₃、MgCO₃、CaCO₃、Mg(HCO₃)₂、Ca(HCO₃)₂和它们的混合物。第IVa组的特别优选的碱金属和碱土金属盐为NaOH、KOH、Mg(OH)₂和Ca(OH)₂。

[0104] 第IV (b) 组的胺可以为伯胺、仲胺或叔胺。优选的胺具有至多20个碳原子,更优选介于1与10之间个,并且特别是介于2与4之间个碳原子,例如介于1与20之间个、介于1与4之间个、介于2与20之间个或介于2与10之间个碳原子。优选的烃基残基为烷基、芳基和烷基芳基残基,其中烷基残基是特别优选的。特别优选的胺为每个烷基残基具有1至4个碳原子的烷基胺。特别优选的胺的实例为甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、异丙胺和丁胺。

[0105] 第IV (c) 组的羟基胺可以为伯胺、仲胺或叔胺。其可以含有一个、两个或三个羟基。在优选的实施方案中,氮的每个烃基取代基被不多于一个羟基取代。优选的胺具有至多20个碳原子,更优选介于1与10之间个,并且特别是介于2与4之间个碳原子,例如介于1与20之间个、介于1与4之间个、介于2与20之间个或介于2与10之间个碳原子。优选的烃基残基为烷基、芳基和烷基芳基残基,其中烷基残基是特别优选的。特别优选的羟基胺为每个烷基残基具有1至4个碳原子的羟烷基胺。第IV (c) 组的特别优选的羟基胺的实例为单乙醇胺、二乙醇胺、1-氨基-2-丙醇、3-氨基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、3-氨基-1-丁醇、3-氨基-1-丁醇、2-乙氧基丙胺、3-乙氧基丙胺、1-甲氧基异丙胺、2-甲氧基乙胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和单甲基乙醇胺。

[0106] 第IV (d) 组的优选的多官能胺除了氨基基团以外,还含有选自氨基基团、醚基团和酸基团或其酯、酰胺或盐的至少一个另外的官能团。优选的多官能胺具有至多50个碳原子,更优选介于1与20之间个,并且特别是介于2与10之间个碳原子,例如介于1与50之间,介于1与10之间、介于2与50之间或介于2与20之间个碳原子。烃链可以为直链、支链和/或环状的。在优选的实施方案中,它们含有1至10个,并且特别是2至5个,例如1至5个另外的氨基基团

和/或醚基团。优选地,氨基基团和/或醚基团被至少两个碳原子分开。第IV (d) 组的特别优选的多官能胺的实例亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、聚(亚乙基亚胺)、亚丙基二胺、二亚丙基三胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、氨基亚乙基哌嗪、氨基以及乙醇胺、用2至20摩尔氧化乙烯乙氧基化的牛油脂肪亚丙基二胺、用2至20摩尔氧化乙烯乙氧基化的油胺、吗啉和哌嗪。

[0107] 在另外的优选的实施方案中,第IV (d) 组的多官能胺除了氨基基团以外还含有酸基团或其酯、酰胺或盐。优选的酸基团为磺酸、磷酸和羧酸。携带羧酸基团的特别优选的多官能胺为氨基酸。优选的氨基酸包括蛋白源和非蛋白源氨基酸。氨基基团和羧酸基团可以位于相同或不同的碳原子处。羧酸基团和其它酸性基团是特别优选为它们的经中和的形式,例如作为碱金属或碱土金属盐。特别优选的氨基酸含有另外的官能团,包括羟基、羧基、酰胺、醚、胍基、羟基苯基、咪唑基和/或另外的胺基团。携带酸基团的优选的多官能胺的实例为甘氨酸、丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、苯丙氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、蛋氨酸、肌氨酸和牛磺酸以及它们与钠和/或钾的羧酸盐。特别优选的氨基酸为甘氨酸、赖氨酸、组氨酸和精氨酸。

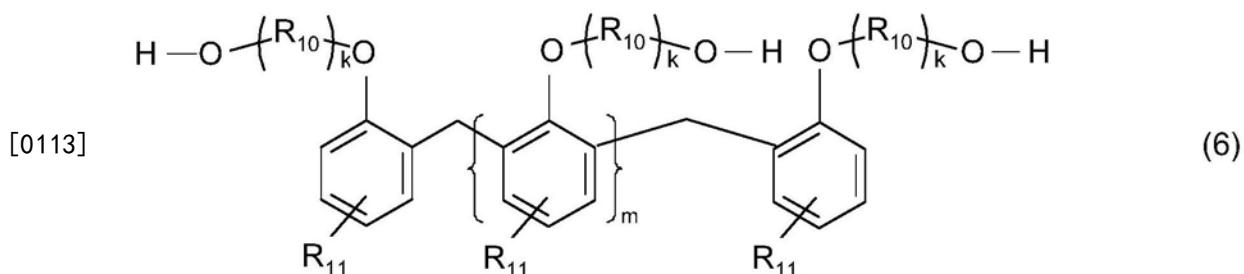
[0108] 当使用第IV (a) 至IV (c) 组的碱性化合物的混合物IV (d) 时,它们可以包含2种以上,优选2至10种,并且特别是3至5种,例如两种、三种、四种或五种不同的选自第IV (a) 至IV (c) 组的组分。第IV (a) 至IV (c) 组的化合物的混合物中的每种单独的化合物的份额优选为介于5与95重量%之间,更优选介于10与90重量%之间,并且特别是介于20与80重量%之间,例如介于5与90重量%之间,介于5与80重量%之间,介于10与95重量%之间,介于10与80重量%之间,介于20与95重量%之间或介于20与90重量%之间。

[0109] 第V组

[0110] 第V组组分是任选的。该组包括反乳化剂、破乳剂和/或非乳化剂。存在第V组的化合物的目的在于防止在清除过程期间形成乳液和改进清除过程的效率。例如由于在巯基化合物存在下的管线和设备的腐蚀,经常形成金属硫化物,例如硫化铁。它们呈精细固体形式时在油水界面处积聚,由此使存在于油中的水稳定化并且产生稳定乳液,其可以影响相分离和待清除的巯基化合物的可达性。反乳化剂、破乳剂和/或非乳化剂的目的在于通过在金属硫化物上产生倾向水润湿的表面而破坏油/水乳液并且还改变通过金属硫化物稳定化至允许乳液聚结的油/水界面处的表面张力。

[0111] 在优选的实施方案中,第V组的反乳化剂为包含第I和II组,第I、II和III组,第I、II和IV组,第I、II、II和IV组的化合物的本发明组合物的一部分。优选的反乳化剂为聚合物非离子表面活性剂,包括但不限于聚山梨醇酯,包含氧化乙烯的聚合物,包含氧化丙烯的聚合物,氧化乙烯-氧化丙烯共聚物,烷基聚葡萄糖苷如癸基麦芽糖苷,烷基酚乙氧基化物,和乙氧基化的和/或丙氧基化的烷基苯酚-甲醛树脂。反乳化剂还可以为用1至200摩尔,优选用2至100摩尔,并且特别是用5至50摩尔,例如用1至100摩尔或1至50摩尔或2至50摩尔或用5至100摩尔的氧化烯烃烷氧基化的脂肪醇。优选的氧化烯烃的实例为氧化乙烯、氧化丙烯和它们的混合物;优选的脂肪醇具有C₄-至C₃₆-烷基残基,并且特别是C₈-至C₂₄-烷基残基,例如C₄-至C₂₄-烷基残基或C₈-至C₃₂-烷基残基如鲸蜡醇和油醇。

[0112] 在优选的实施方案中,反乳化剂为根据式(6)的化合物



[0114] 其中

[0115] R_{10} 为C₂至C₄亚烷基，

[0116] R_{11} 为C₁至C₁₈烷基，

[0117] k 为1至200的数，

[0118] m 为1至100的数。

[0119] 在优选的实施方案中， R_{10} 为亚乙基或亚丙基基团。 R_{10} 可以表示不同的C₂至C₄亚烷基基团，优选亚乙基和亚丙基基团的混合物。

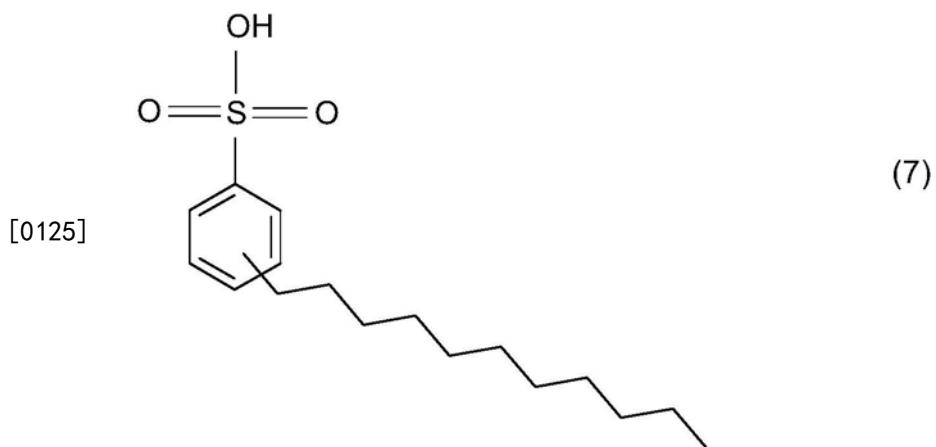
[0120] 在另一优选的实施方案中， R_{11} 为C₄至C₁₂烷基基团，更优选叔丁基基团或异壬基基团。

[0121] 在式(6)中， R_{10} 、 R_{11} 和 k 在每个重复单元中可以相同或它们可以在单元之间不同。

[0122] 在另一优选的实施方案中， k 为2至20的数。

[0123] 在另一优选的实施方案中， m 为3至20的数。

[0124] 在另一特别的优选的实施方案中，反乳化剂为烷基苯磺酸，例如十二烷基苯磺酸(7)或其与碱金属，氨或伯胺、仲胺或叔胺的，例如甲胺、乙胺、丙胺、二乙胺、二甲胺、三甲胺、乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺盐。



[0126] 在另一优选的实施方案中，破乳剂为至少一种式(6)的化合物和烷基苯磺酸(7)或其盐的混合物。这样的混合物优选以5:1至1:5的重量比，更优选以3:1至1:3的重量比含有(6)和磺酸(7)，各自的盐。

[0127] 可以将聚合物非离子表面活性剂以纯的方式或优选溶于或悬浮于溶剂中的方式添加至本发明组合物的另外的组分。可以使用适合于溶解或悬浮聚合物非离子表面活性剂的任意溶剂。合适的溶剂的实例包括水，乙二醇，丙二醇，丁二醇，低聚乙二醇，低聚丙二醇，醚，包括二醇醚，如甲氧基乙烷、二甲氧基乙烷和丁氧基乙醇，醇，甲苯，二甲苯，芳族石脑油或其任意组合。醇可以包括适合于油回收一起使用和溶剂聚合物非离子表面活性剂的任意

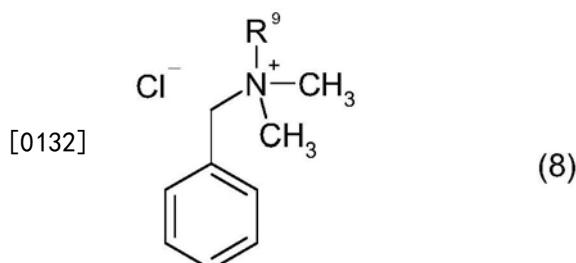
醇,并且优选选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、2-乙基己醇或其任意组合。

[0128] 第VI组

[0129] 第VI组组分使任选的。该组包括腐蚀抑制剂并且用于向本发明组合物添加腐蚀抑制功能。腐蚀抑制剂的添加可能是不需要的,因为第III组的增效剂提供了足够的腐蚀抑制以保护整个有用的事物的完整性。

[0130] 然而,通常添加另外的腐蚀抑制剂可以降低整体腐蚀性,保护管件和生产设备免受由本发明所部署的油田流体和气体进入而引起的腐蚀。

[0131] 本发明的优选的实施方案在于将根据式(8)的烷基二甲基苄基氯化铵用作腐蚀抑制剂,其也提供了作为界面张力减少剂的功能。



[0133] 其中R⁹为C₈至C₁₈烷基。

[0134] 本发明组合物可以另外含有杀生物剂,例如甲醛或戊二醛,水分散剂,如聚丙烯酰胺分散剂,氧清除剂,消泡剂如炔属二醇,有机硅或聚乙氧基化的消泡剂,和/或絮凝剂。优选地,它们的含量小于10重量%,并且特别是小于5重量%,相对第I至VI组的组分计。

[0135] 在优选的实施方案中,本发明组合物包含5至60重量%的上文在第I组中描述的一元醇的反应产物,优选介于10与50重量%之间,并且特别是介于15与40重量%之间,例如介于5与50重量%之间或介于5与40重量%之间或介于10与60重量%之间或介于10与40重量%之间或介于15与60重量%之间或介于15与50重量%之间。

[0136] 在优选的实施方案中,本发明组合物包含10至90重量%的上文在第II组中描述的多元醇的反应产物,优选介于20与80重量%之间,并且特别是介于25与75重量%之间,例如介于10与80重量%之间或介于10与75重量%之间或介于20与90重量%之间或介于20与75重量%之间或介于25与90重量%之间或介于25与80重量%之间。

[0137] 一元醇与醛或酮的反应产物(第I组)与多元醇与醛或酮的反应产物(第II组)之间的摩尔比优选为介于20:1与1:20之间,优选介于10:1与1:10之间,并且特别是介于5:1与1:5之间,例如介于20:1与1:10之间,介于20:1与1:5之间,介于10:1与1:20之间,介于10:1与1:5之间,介于5:1与1:20之间或介于5:1与1:10之间。

[0138] 在优选的实施方案中,本发明组合物包含0.1至15重量%的上文在第III组中描述的增效剂,优选介于0.5与10重量%之间,并且特别是介于1与8重量%之间,例如介于0.1与10重量%之间或介于0.1与8重量%之间或介于0.5与15重量%之间或介于0.5与8重量%之间或介于1与15重量%之间或介于1与10重量%之间。

[0139] 在优选的实施方案中,本发明组合物包含1至25重量%的上文在第IV组中描述的至少一种固体抑制试剂,优选介于5与20重量%之间,并且特别是介于7与18重量%之间,例如介于1与20重量%之间或介于1与18重量%之间或介于5与25重量%之间或介于5与18重量%之间或介于7与25重量%之间或介于7与20重量%之间。

[0140] 在优选的实施方案中,本发明组合物包含0.1至10重量%的上文在第V组中描述的至少一种反乳化剂,优选介于0.5与5重量%之间。

[0141] 在优选的实施方案中,本发明组合物包含0.1至10重量%的上文在第VI组中描述的腐蚀抑制剂,优选介于0.2与5重量%之间。

[0142] 本发明组合物中的第I至VI组的单独的化合物的优选的份额相对于第I至VI组的化合物的总量给出。在优选的实施方案中,第I至IV组的化合物加和至100重量%。

[0143] 优选将本发明组合物按每1ppm包含于油或气体中的硫计,以0.5至50wt.-ppm,更优选1至30wt.-ppm并且特别是2至20wt.-ppm,例如0.5至3wt.-ppm,0.5至20wt.-ppm,1至50wt.-ppm,1至20wt.-ppm,2至50wt.-ppm或2至30wt.-ppm的量应用至待处理的油或气体。

[0144] 已证实使用经稀释的根据本发明的组合物在气体接触塔中是特别成功的。

[0145] 在优选的实施方案中,将根据本发明的不同方面的组合物用于另外包含水的制剂中。制剂中的水可以在半缩醛的制造期间形成,或可以将其添加至组合物以补足制剂。优选地,水以制剂的1至90重量%,优选介于5与80重量%,例如介于1与80重量%之间或介于5与90重量%之间的浓度存在。在另一优选的实施方案中,存在水以补足至制剂的100重量%。

[0146] 替代地,根据本发明的不同方面的经配制的组合物中留下的任何余量采用水和/或二醇和/或醇基溶剂以上文对水单独给出的量构成。优选的醇和二醇选自,但不限于,甲醇、乙醇、丙-1-醇、丙-2-醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、新戊二醇、2-丁氧基乙醇和它们的混合物。

[0147] 可以通过将第I和II组,第I、II和III组,第I、II和IV组或第I、II、II和IV组的化合物各自任选地与第V和/或VI组的化合物混合而制成本发明组合物。添加单独的化合物的顺序并不重要。在优选的实施方案中,在一锅反应中同时产生第I和II组的化合物,然后添加第III和/或IV组的化合物和任选的第V和/或VI组的化合物。为了生产制剂,可以将水和/或其它溶剂添加至本发明组合物。替代地,构成本发明组合物的一些或全部组分可以含有溶剂。

[0148] 优选将含有本发明组合物和溶剂的经配制的产品以基于待处理的采油或采气的体积计为介于5与40,000mg/L之间,优选介于50与30,000mg/L之间,并且特别是介于100与25,000mg/L之间,例如介于5与40,000mg/L之间,介于5与25,000mg/L之间,介于50与40,000mg/L之间,介于50与25,000mg/L之间,介于100与40,000mg/L之间和介于100与30,000mg/L之间的浓度应用。制剂的优选的和最佳适合浓度取决于制剂本身的活性,待清除的巯基化合物的类型和量,静态条件,温度和系统的盐度。此外,用于操作清除过程的设备的材料等级应当纳入考虑:如果例如接触塔由不锈钢制成,则可以应用更浓缩的产品,同时已证明有利的是,如果使用差的构造材料例如碳钢,则应用更稀释的产品制剂,优选含有第VI组的腐蚀抑制剂。

[0149] 在给定的浓度范围,本发明组合物提供了从采出的液体中基本上清除巯基化合物并且保证生产的烃在被带入市场时的特定硫含量并且因此安全处理。此外,经处理的烃的流动性由于防止固体反应产物形成不会受到影响。

[0150] 本发明还包括应用本发明组合物的方法,用于清除存在于钻井和矿物油的生产循环中的巯基化合物,特别是作为修井、井介入、增强采出和流保障包(flow assurance package)的组分。

[0151] 可以将根据本发明的组合物与熟悉本领域的人员已知的其它成分一起注入含巯基化合物的料流。这样的其它组分包括酸、分散剂、增粘剂、润滑剂(lubricity agent)、阻垢剂、减摩剂、交联剂、表面活性剂、pH调节剂、铁控制剂、破乳剂(breaker)；如果使任意产生的水(或再循环的水)与本发明的组合物接触，则这是特别有利的。

[0152] 使用本发明的实施方案与根据现有技术的半缩醛和/或缩醛相比允许i)更低的清除剂剂量率来获得相同水平的巯基化合物残留量和/或ii)采用相同的清除剂剂量率的更低水平的巯基化合物残留量。此外，与来自甲醛和胺的反应产物组合，可以明显加速由一元醇和多元醇与醛和/或酮的半缩醛和/或缩醛的混合物提供的清除H₂S和/或硫醇的动力学。这允许有效得多地清除巯基化合物，特别是在仅可得到油气与清除剂之间的短接触时间的应用中，例如在接触塔和用于处理气体的直接注入应用中。通过混合固体抑制试剂作为另外的增效添加剂，延长了含有巯基化合物的系统的气体穿透时间。在改进巯基化合物的清除同时，没有观察到形成复杂和难于处理的乳液。此外，本发明的实施方案不会腐蚀其所接触的油田设备，也不会允许沉积不需要的固体，如聚亚甲基硫醚低聚物和金属硫化物垢，而这是经常见于现有技术的应用的。本发明的实施方案的其它应用包括处理用于压力支持的井下注入的水，钻井和修井作业的处理，润湿性改变和井清理。

[0153] 在本说明书范围内，除非另外指明，否则百分数为重量百分数。

实施例

[0154] 制备半缩醛

[0155] 将醇以表1中给出的量连同0.25重量%的氢氧化钠溶液(50重量%)装入搅拌反应器中。将该混合物均质化10分钟，然后以表1中给出的量在大约30分钟的时间段内添加多聚甲醛(93重量%)。将反应混合物在介于80与85°C之间的温度加热同时搅拌2小时。在所述反应时间之后将混合物冷却至30°C。

[0156] 在反应产物中，通过¹H NMR光谱法测定半缩醛关于装入的羟基基团的总量的摩尔量和游离甲醛(CH₂O)的含量。

[0157] 表1：制备半缩醛和缩醛

(半)缩醛	反应器装料			反应产物	
	一元醇; 装料[g]	多元醇; 装料[g]	多聚甲醛[g]	(半)缩醛	CH ₂ O [重量%]
[0158]	A1 甲醇 500	—	500	98%	0.07
	A2 乙醇 600	—	420	99%	0.06
	A3 异丙醇 600	—	320	99%	0.08
	A4 2-EH 800	—	200	98%	0.11
	A5 —	乙二醇 500	520	97%	0.12
	A6 —	二乙二醇 600	360	96%	0.16
	A7 —	甘油 600	410	66%	0.05
	A8 —	季戊四醇 500	480	98%	0.12
	A9 —	季戊四醇 600	430	75%	0.04
	A10 乙醇 100	乙二醇 490	430	75%	0.02
	A11 乙醇 80	乙二醇 400	470	99%	0.03
	A12 甲醇 70	甘油 550	450	70%	0.02
	A13 甲醇 80	甘油 570	370	55%	0.02
	A14 乙醇 120	甘油 450	440	80%	0.02
	A15 乙醇 160	季戊四醇 350	440	98%	0.03

[0159] 2-EH=2-乙基己醇

[0160] 使用的另外的原料为-六氢-1,3,5-三甲基-s-三嗪 (HTT) 和3,3'-亚甲基双-5-甲基噁唑烷 (MBO) 作为根据第III组的增效剂。

[0161] -将NaOH (5重量%水溶液)、三乙胺 (TEA)、单乙醇胺 (MEA) 和哌嗪 (PIP) 用作根据第IV组的固体抑制剂。全部这些原料为商业等级。

[0162] 清除剂性能测试-效率

[0163] 为了说明本发明在去除巯基化合物方面与单独的第I组或者第II组化合物相比的改进的效率, 测量从油和从油/水混合物的H₂S的去除。

[0164] 所使用的油为煤油与10%二甲苯的混合物, 底部沉积物和水 (BS&W) 为零, 以模拟油田条件。

[0165] 油/水混合物为上文描述的油与盐水的混合物 (以50:50的油比水相体积比) 以模仿水合原油的效率。

[0166] 在500mL搅拌的高压釜 (Parr反应器) 中, 将350mL所述油或者所述所述油/盐水混合物用N₂脱气1小时, 然后通过使0.2重量%H₂S和99.8重量%CO₂的酸性气体混合物以0.6L/min的流速吹气通过油或者油/盐水混合物而用该气体饱和。在通过酸性气体平衡之后, 通过HPLC泵将1,000ppm的待测试组合物注入高压釜中。如果使用(半)缩醛的混合物, 则它们

的重量份额在表2和3中给出；增效剂和固体抑制剂的量是指它们在组合物中的份额并且因此包括在所述剂量率中。

[0167] 在30°C和在1bar下,每两分钟使用气相色谱测量气相中的出口H₂S含量来进行性能测试。然后,将测量的H₂S含量的值(ppm)相对时间(min)制图。所清除的硫化氢的量为得到的性能曲线上方的面积,其通过曲线的积分来计算。对于全部样品,在注入H₂S清除剂达60min进行曲线的积分。作为该性能测试的输出参数,L_{sc}/kgH₂S(从体系中去除1kg的H₂S所需要的H₂S清除剂的升数)已测定6分钟和1小时的分析。所有消耗值为三次重复测试的平均。已将测试结果汇总与表2和表3中。如果没有另外指出,则百分数意指重量百分数。

[0168] 表2:H₂S清除剂在油(无BS&W)中的性能测试

实施例	(半)缩醛	增效剂 (2 重量%)	固体抑制剂	$L_{sc}/kg H_2S$	
				于 6 min.	于 1 小时
P1 (对比)	A2	—	—	20.76	9.56
P2 (对比)	A3	—	—	21.23	10.04
P3 (对比)	A4	—	—	32.60	16.20
P4 (对比)	A5	—	—	18.65	9.01
P5 (对比)	A6	—	—	18.09	8.47
P6 (对比)	A1 + A2 (1:1)	—	—	19.12	9.85
P7 (对比)	A5 + A6 (2:1)	—	—	17.24	8.86
P8	A2 + A5 (1:4)	—	—	14.10	7.02
P9	A2 + A5 (1:1)	—	—	14.48	7.35
P10	A4 + A5 (1:3)	—	—	13.86	7.13
P11	A10	—	—	12.95	6.89
P12	A11	—	—	13.22	6.70
P13	A3 + A6	—	—	14.27	7.54
P14(对比)	A2	MBO	—	5.65	4.63
P15(对比)	A3	MBO	—	5.86	4.86
P16 (对比)	A4	MBO	—	9.98	8.05
P17 (对比)	A5	MBO	—	5.10	4.21
P18 (对比)	A6	MBO	—	5.28	4.36
P19	A2 + A5 (1:4)	MBO	—	3.10	2.72
P20	A2 + A5 (1:1)	MBO	—	3.21	2.86
P21	A4 + A5 (1:3)	MBO	—	3.25	2.80
P22	A10	MBO	—	2.98	2.61
P23	A11	MBO	—	2.92	2.55
P24	A3 + A6 (1:3)	MBO	—	3.11	2.75
P25 (对比)	A2	MBO	5% MEA	4.76	4.06
P26 (对比)	A3	MBO	8% PIP	4.80	4.12

[0169]

[0170]	P27 (对比)	A4	MBO	10% TEA	8.12	6.95
	P28 (对比)	A5	MBO	5% MEA	4.29	3.68
	P29 (对比)	A6	MBO	8% PIP	4.23	3.57
	P30	A2 + A5 (1:4)	MBO	5% MEA	2.27	1.97
	P31	A2 + A5 (1:1)	MBO	5% MEA	2.35	2.04
	P32	A4 + A5 (1:3)	MBO	10% TEA	2.64	2.25
	P33	A10	MBO	5% MEA	2.12	1.89
	P34	A11	MBO	5% MEA	2.26	2.00
	P35	A3 + A6 (1:3)	MBO	8% PIP	2.49	2.21

[0171] 表3:H₂S清除在油与盐水的混合物(50:50的油比水相体积比)中的性能测试

实施例	(半)缩醛	增效剂	固体抑制剂	L_{sc}/kg H₂S	
				于 6 min.	于 1 小时
P36 (对比)	A1	—	—	23.36	10.04
P37 (对比)	A2	—	—	23.82	10.20
P38 (对比)	A5	—	—	23.11	9.50
P39 (对比)	A7	—	—	20.80	8.91
P40 (对比)	A8	—	—	19.64	8.52
P41 (对比)	A9	—	—	19.22	8.20
P42	A2 + A5 (1:4)	—	—	15.22	6.69
P43	A10	—	—	15.47	6.77
P44	A1 + A7 (1:3)	—	—	14.96	6.61
P45	A1 + A7 (1:1)	—	—	15.82	6.96
P46	A12	—	—	14.92	6.48
P47	A13	—	—	15.44	6.88
P48	A2 + A8 (1:1)	—	—	15.71	6.90
P49	A2 + A8 (1:5)	—	—	14.88	6.56
P50	A2 + A9 (1:1)	—	—	16.05	7.01

P51	A14	—	—	14.66	6.50
P52 (对比)	A1	HTT	—	8.76	7.04
P53 (对比)	A2	MBO	—	8.40	6.88
P54 (对比)	A5	MBO	—	8.56	6.80
P55 (对比)	A7	HTT	—	9.30	7.56
P56 (对比)	A8	HTT	—	8.07	6.52
P57 (对比)	A9	HTT	—	8.41	6.92
P58	A2 + A5 (1:4)	MBO	—	6.28	5.44
P59	A10	MBO	—	6.15	5.26
P60	A1 + A7 (1:3)	HTT	—	6.25	5.30
P61	A1 + A7 (1:1)	HTT	—	6.38	5.45
P62	A12	HTT	—	5.84	5.12
P63	A13	HTT	—	6.50	5.78
P64	A2 + A8 (1:1)	HTT	—	5.95	5.17
P65	A2 + A8 (1:5)	HTT	—	5.85	5.03
P66	A2 + A9 (1:1)	HTT	—	5.92	5.28
P67	A14	HTT	—	6.14	5.19
P68 (对比)	A1	HTT	5% NaOH	6.91	5.72
P69 (对比)	A2	MBO	10% MEA	6.52	5.56
P70 (对比)	A5	MBO	10% MEA	7.05	5.92
P71 (对比)	A7	HTT	5% NaOH	7.33	6.24
P72 (对比)	A8	HTT	10% MEA	6.31	5.25
P73 (对比)	A9	HTT	10% MEA	6.73	5.57
P74	A2 + A5 (1:4)	MBO	10% MEA	4.42	3.86
P75	A10	MBO	10% MEA	3.96	3.54
P76	A1 + A7 (1:3)	HTT	5% NaOH	4.26	3.68
P77	A1 + A7 (1:1)	HTT	5% NaOH	4.49	3.89
P78	A12	HTT	5% NaOH	3.93	3.47
P79	A13	HTT	5% NaOH	4.07	3.62

[0173]

[0174]	P80	A2 + A8 (1:1)	HTT	10% MEA	4.18	3.65
	P81	A2 + A8 (1:5)	HTT	10% MEA	3.72	3.35
	P82	A2 + A9 (1:1)	HTT	10% MEA	4.10	3.67
	P83	A15	HTT	10% MEA	3.86	3.38
	P84	A2 + A5 (1:4)	—	10% MEA	7.86	4.42
	P85	A10	—	10% MEA	7.73	4.28
	P86	A14	HTT	—	6.23	5.35
	P87	A14	—	10% TEA	7.82	4.38

[0175] 在包括增效剂的测试中, MBO的份额为清除剂制剂的2重量%, HTT的份额为清除剂制剂的6重量%。

[0176] 在表2和3中, 去除1kg的H₂S消耗的清除剂越少, 则清除剂越有效。在本发明实施例中, 基于一元醇和多元醇的混合物的缩醛的混合物比单个组分更有效率。通过引入增效剂和/或固体抑制剂进一步改进了效率。此外, 引入增效剂增强了测试的初级阶段中的反应速率, 如可以在6分钟相比1小时之后的差异看出。

[0177] 清除剂性能测试-气体穿透

[0178] 通过使负载有H₂S的气体经过含有清除剂化学品的柱, 关于根据本发明的H₂S清除剂从流动的气体料流中去除H₂S的能力评价它们的性能。使0.2%H₂S和99.8%CO₂酸性气体混合物以60mL/min的流速吹过440mL的清除剂组合物在水中的22%活性溶液。在这些条件下, 气体与清除剂的平均接触时间为约4秒。一开始将全部H₂S从气体料流中去除并且在流出物气体中没有检测到H₂S。在一些时间点(穿透时间或TBT), 所述化学品不再能够从气体料流中完全去除H₂S并且在流出物中观察到H₂S。该参数是特别是用于具有短接触时间的接触塔应用的清除剂效率的量度。穿透时间越长则化学清除剂越有效。

[0179] 通过目视观察在气体穿透测试之后用过的清除剂流体来将固体抑制试剂的效果分级。将固体形成的程度分级为不透明>浑浊>乳白色>清澈。

[0180] 在所有实施例中的清除剂制剂的总体浓度为22重量%, 即在存在增效剂和/或固体抑制剂的实施例中, 因此降低了(半)缩醛的浓度。

[0181] 表4:不同(半)缩醛的气体穿透时间

实施例	(半)缩醛	增效剂	固体抑制剂	TBT [min]	目视观察
B1 (对比)	A1	—	—	31	不透明
B2 (对比)	A2	—	—	29	不透明
B3 (对比)	A3	—	—	27	不透明
B4 (对比)	A5	—	—	17	不透明
B5 (对比)	A7	—	—	35	不透明
B6 (对比)	A1 + A2 (1:1)	—	—	31	不透明
B7 (对比)	A5 + A7 (1:1)	—	—	37	不透明
B8	A2 + A5 (1:1)	—	—	45	不透明
B9	A2 + A5 (1:4)	—	—	47	不透明
B10	A10	—	—	52	不透明
B11	A11	—	—	58	不透明
B12	A12	—	—	55	不透明
B13	A1 + A7 (1:4)	—	—	58	不透明
B14	A3 + A7 (1:2)	—	—	49	不透明
B15	A1	7% MBO	—	76	浑浊
B16	A2	3% HTT	—	69	浑浊
B17	A3	5% HTT	—	74	浑浊
B18	A5	3% HTT	—	78	浑浊
B19	A7	7% MBO	—	77	浑浊
B20	A2 + A5 (1:1)	3% HTT	—	82	浑浊
B21	A2 + A5 (1:4)	3% HTT	—	89	浑浊
B22	A10	3% HTT	—	87	浑浊

[0182]

[0183]

B23	A11	3% HTT	—	84	浑浊
B24	A12	7% MBO	—	81	浑浊
B25	A1 + A7 (1:4)	5% MBO		85	浑浊
B26	A3 + A7 (1:2)	5% HTT	—	80	浑浊
B27	A1	—	10% MEA	149	乳白色
B28	A2	—	15% PIP	146	乳白色
B29	A3	—	15% PIP	134	乳白色
B30	A5	—	15% PIP	157	乳白色
B31	A7	—	10% MEA	150	乳白色
B32	A2 + A5 (1:1)	—	15% PIP	164	乳白色
B33	A2 + A5 (1:4)	—	15% PIP	182	乳白色
B34	A10	—	15% PIP	169	乳白色
B35	A11	—	15% PIP	178	乳白色
B36	A12	—	10% MEA	171	乳白色
B37	A1 + A7 (1:4)	—	15% PIP	172	乳白色
B38	A3 + A7 (1:2)	—	15% PIP	163	乳白色
B39	A1	7% MBO	10% MEA	215	清澈
B40	A2	3% HTT	15% PIP	200	清澈
B41	A3	5% HTT	15% PIP	192	清澈
B42	A5	3% HTT	15% PIP	226	清澈
B43	A7	7% MBO	10% MEA	222	清澈
B44	A2 + A5 (1:1)	3% HTT	15% PIP	298	清澈
B45	A2 + A5 (1:4)	3% HTT	15% PIP	321	清澈
B46	A10	3% HTT	15% PIP	334	清澈
B47	A11	3% HTT	15% PIP	348	清澈
B48	A12	7% MBO	10% MEA	342	清澈
B49	A1 + A7 (1:4)	5% MBO	15% PIP	346	清澈
B50	A3 + A7 (1:2)	5% HTT	15% PIP	316	清澈

[0184] 本发明实施例与对比实施例的比较显示,含有一元醇和多元醇的反应产物的(半)缩醛混合物具有比相同组的单个组分或组分混合物更高的TBT。添加根据第III组的增效剂明显提高了(半)缩醛、并且特别是(半)缩醛混合物的H₂S清除活性。清除过程变得更快并且更有效。添加固体抑制剂进一步明显改进了清除剂的性能。固体的形成大部分得到抑制,否则会妨碍部分清除剂的可接近性,并且还具有堵塞流出物的流线的风险。清除效率方面的

增强明显超过了所添加的增效剂的化学计量H₂S清除能力。