

公告本

申請日期： 90 20 案號： 90103785

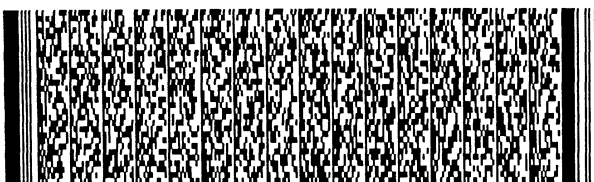
類別： C10G 25/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

593662

一、 發明名稱	中文	由碳氫化合物移除汞之方法
	英文	PROCESS FOR REMOVING MERCURY FROM HYDROCARBONS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 瑟多而 C. 法蘭奇威茲 2. 約翰 哥拉奇
	姓名 (英文)	1. Theodore C. Frankiewicz 2. John Gerlach
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國德克薩斯州77478-7156甜地市寇布勒道16727號 2. 美國內華達州89139拉斯維加斯市卡美朗街7535號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 加州聯合石油公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國90245加州, 艾爾塞岡多, 4000室, 羅斯克倫司街2141號
	代表人 姓名 (中文)	1. 格瑞葛利 F. 威爾滋畢奇
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

2000/02/24 09/512,555

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



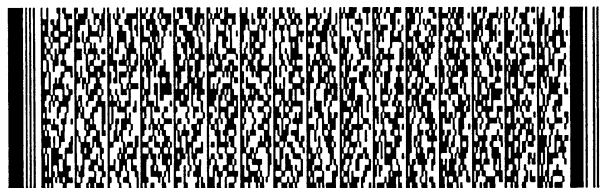
五、發明說明 (1)

發明背景

本發明一般是有關於由液體碳氫化合物移除汞之方法，特別是有關於利用含硫的有機及/或無機化合物，由原油及天然氣濃縮物移除汞之方法。

在世界上特定地理區域所生產的天然氣及原油包含充足量的汞，這使得它們在作為精鍊廠或石油化學廠的原料是不想要的。例如，衍生自印尼及泰國地區所產生的天然氣之碳氫化合物濃縮物，通常含有超過1000個十億分之一重量 (ppbw) 的汞含量，而來自阿根廷南灣 (Austral Basin) 地區的原油，通常含有超過2000 ppbw 的汞含量。如果這些濃縮物及粗產物沒有經過第一次移除汞就進行蒸餾，則汞將會通過進入衍生自這些進料之蒸餾液的碳氫化合物流中，例如揮發油及氣體油類，並且要使用毒性的氫處理及其他觸媒，以進一步精製這些蒸餾物流。

在過去，吸附劑、氣體脫除及化學沈澱法已用於在處理前，從粗產物及其他碳氫化合物液體中移除汞，以避免觸媒毒害的問題。使用固定床吸附劑以移除汞，例如，活性碳、分子篩、金屬氧化物為基底之吸附劑以及活化的氧化鋁，是一種有效簡便的方法，但是具有許多缺點。例如，在原油中的固體易於堵塞吸附劑床，以及，當汞含量大於100到300 ppbw時，吸附劑的成本可能是非常大的。此外，當處理具有高量汞的碳氫化合物液體時，會產生大量用過的吸附劑，因此使得在吸附劑的再循環或丟棄之前，需要處理用過的吸附劑，以移除所吸附的汞。



五、發明說明 (2)

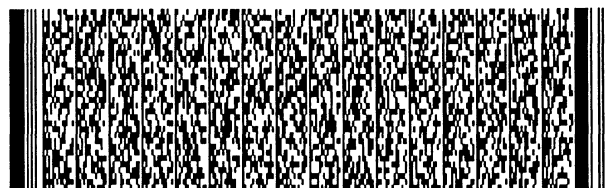
氣體脫除法雖然簡便，但也具有缺點。為了達到效果，脫除必須在高溫及相當大量的脫除氣體下進行。因為粗產物包含大量要脫除汞的輕碳氫化合物，因此必須濃縮及回收這些碳氫化合物，以避免實質上產物的損失。此外，脫除氣體必須丟棄或再循環使用，兩個選擇都需要脫除從脫除氣體中移除的汞。

化學沈澱法包括使用硫化氫或硫化鈉，以將在液體碳氫化合物中的汞轉換成固體硫化汞，然後自碳氫化合物液體中分離開來。如同先前技藝所教示，這個方法需要大量體積的硫化鈉水溶液，用於與液體碳氫化合物混合。這個需求的缺點包括必須在攪動狀態中維持大量體積的兩種液相，以促進硫化鈉水溶液與碳氫化合物液體的接觸，結果可導致油-水乳化液的形成，而難以分離。

從以上討論中可明顯地看出，對於更有效的方法仍存有需求，以期能有效地從原油及其他液體碳氫化合物中移除相當大量的汞，而不會有習知技術的缺點。

發明概述

根據本發明，目前已發現可直接或在載體固體上支持，使用含硫的有機及/或無機化合物，以有效地從原油及其他液體碳氫化合物中移除汞。在本發明的方法之具體實施例中，微粒固體，例如，尤其是矽藻土 (diatomite) 及沸石 (zeolite)，在其上支持 (1) 鹼金屬或鹼土金屬硫化物或聚硫化物；(2) 鹼金屬三硫碳酸鹽；或 (3) 含有至少一個與汞反應之硫原子的有機化合物；是與含汞



五、發明說明 (4)

在本發明之較佳具體實施例中，首先處理含有溶解的汞、膠體狀汞及汞污染的微粒物質之原油或天然氣濃縮物，以移除微粒及膠體狀汞，然後再與單體或多聚體的二硫氨基甲酸烷基酯混合，其可與溶解的汞反應，以形成含汞的微粒固體。這些所得的固體可接著從混合物中分離，以產生具有減少汞含量的原油或天然氣濃縮物。

圖示之簡單說明

第1圖是從原油、天然氣濃縮物及其他液體碳氫化合物中移除汞的方法之流程圖，其中可以使用本發明之三個主要的具體實施例。應了解的是，圖示是簡化的流程，因此無法顯示許多的儀器類型，例如，熱交換器、閥門、分離器、加熱器、壓縮器等，對於熟悉於此技藝者而言並不是必要的。

參考標號之說明

10、16、20、24、29、30、34、44、46、48、58、
64~管線；

14、38、42、54、60~導管；

12、18~熱交換器；

22、52~水力旋風器；

26、62、70~閥門；

28~廢棄固體累積槽；

32~混合器；

36~反應槽；

37、50、56~幫浦；



五、發明說明 (5)

40~過濾系統；

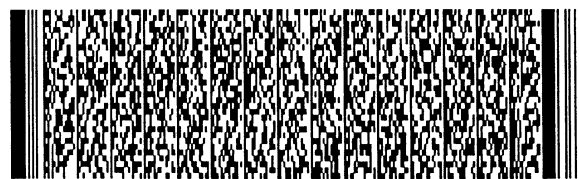
68~儲存槽；

72~吸附劑管柱。

發明詳述

第1圖描繪了本發明處理汞污染的原油之方法，用以移除汞並使得油類更適於精製。應了解的是，雖然原油說明成要處理以移除汞之原料，但本發明之方法也可用於處理任何在周圍環境下是液體，並且包含不想要的汞量之碳氫化合物。這樣的液體碳氫化合物的例子包括，尤其是，揮發油、煤油、氣體油類、大氣殘留物、天然氣濃縮物以及液化天然氣。本發明之方法可用於處理任何含有超過10 ppbw 汞之液體碳氫化合物原料，並可有效地處理超過50,000 ppbw 汞之進料。當原料是天然氣濃縮物時，其典型地包含介於大約25到大約3000 ppbw之間的汞，通常是介於大約50到大約1000 ppbw之間。通常進料到本發明之方法的原油，具有大約100到大約25,000 ppbw範圍的汞濃度，並且相當頻繁地包含介於大約200到大約2500 ppbw之間的汞。

在第1圖所示的方法中，所產生之被汞污染的原油，通常在介於大約15到大約30°C之間的溫度，以及從大約15到大約50 psig的壓力，被引導經過管線10到熱交換器12，其中，原油通過迂迴的熱交換器，其具有一純化的原油或其他不含汞的碳氫化合物液體經由管線14進入熱交換器。然後將預熱的原油經由管線16進入到一第二熱交換器18



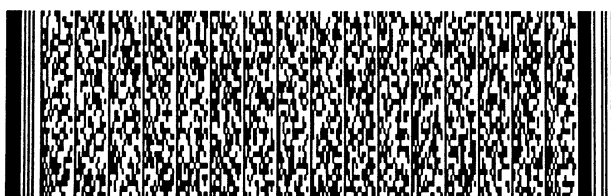
五、發明說明 (6)

，以將原油的溫度提升到其蠟濁點之上，也就是，高於在油中沒有蠟晶體形成的溫度，通常是藉由通過迂迴的熱交換器而達成，其具有圖示未顯示之鍋爐產生的蒸汽。如果蠟濁點是低於周圍溫度的話，則一個或多個熱交換器可從圖示的方法中排除。

正常地，原油是被溶解的元素態汞、含汞的膠體狀顆粒及/或液滴以及固體所污染，在其上，汞已經被吸附。後者的固體典型地是由儲存槽固體所組成，例如，砂及黏土，以及碳酸鹽微粒，其沈澱如同產生原油一般。汞污染的固體及膠體狀汞顆粒，較佳是在處理粗產物之前移除，以除去溶解的汞。

請再參考第1圖，在加熱至其濁點以上之後，將原油從熱交換器18經由管線20而進入水力旋風器

(hydrocyclone) 22，其中含有汞的固體及膠狀體，是從粗產物中，經由暗流管線24而移除，並通過閘門26進入廢棄固體累積槽28。正常地，所有具有粒徑大於大約10微米，較佳是大於大約5微米，更佳是大於大約3.0微米的固體，都將在這個步驟被移除。雖然圖示中的水力旋風器是作為移除汞污染的固體及微粒汞的裝置，但其他的液體-固體分離技術（例如，過濾及離心）也可以使用。例如，利用矽藻土作為過濾輔助器的匣過濾器，可用於取代水力旋風器。對於某些原油，例如，通常含有超過大約2000 ppbw的汞含量之來自阿根廷南灣地區的原油，已發現此方法的固體移除步驟，可將粗產物中的總汞濃度，從高達大



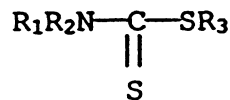
五、發明說明 (7)

約22,000 ppbw減少至低於大約2000 ppbw。

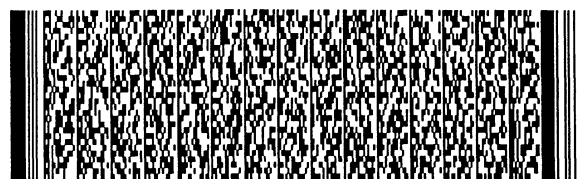
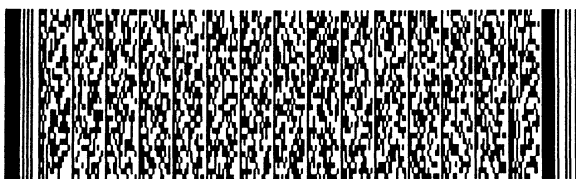
含有溶解的汞但沒有含汞微粒的原油，是從水力旋風器22經由管線29而排出，並且與經由管線30注入到管線29之汞沈澱劑混合。所得的混合物通過固定的混合器32，其中汞沈澱劑是完全地與原油或其他的碳氫化合物液體混合。汞沈澱劑是含硫的有機及/或無機化合物，其與在原油中溶解的汞反應，以形成含汞的沈澱物，然後可從液體中移除，以形成具有減少汞含量油類。

在本發明的較佳具體實施例中，汞沈澱劑是含有至少一個與汞反應之硫原子的有機化合物。這樣的有機化合物的例子包括，但並不限於，單體或多聚體的二硫氨基甲酸烷基酯、硫化的烯烴、硫醇、噻吩、噻苯酚、單-或二硫有機酸以及單-或二硫酯。正常地，足夠量的有機含硫化合物，是經由管線30而導入至管線29，使得所得的混合物包含介於大約1.0到大約1000 ppmw之間，較佳是介於大約5.0到大約100 ppmw之間的化合物。

雖然任何液體或固體的二硫氨基甲酸烷基酯可使用作為有機汞沈澱劑，但較佳的是具有下式之物種：



其中， R_1 及 R_2 是相同或不同的，並且係獨立地選擇自氫原子以及具有從1到20，較佳是1到4個碳原子之未取代或取



五、發明說明 (8)

代的碳氫化合物基團所組成的族群中，以及， R_3 是選擇自氫以及鹼金屬或鹼土金屬之陽離子所組成的族群中。二硫氨基甲酸烷基酯可以純化的形式，或溶解在水溶液及/或有機載體溶劑中而使用。可用於本發明的方法之較佳的二硫氨基甲酸烷基酯，是二硫氨基甲酸烷基酯，例如，二硫氨基甲酸乙基酯以及鈉二硫氨基甲酸二甲基酯。可成功地用於本發明的方法之含有溶解在載體溶劑中之二硫氨基甲酸酯之處理作用劑，可購自Betz-Dearborn，如廢棄處理添加劑Metclear MR 2404及MR 2405。

有效於作為有機汞沈澱劑之硫化烯烴包括硫化的異丁烯，具有下列結構式之一：



硫化烯烴可以純化的形式或溶解在載體溶劑中而使用。包含具有一種或多種上述結構之硫化的異丁烯之處理作用劑，是購自Ethyl公司，如齒輪油添加劑Hitec 312及350。

在本發明之方法的另一較佳具體實施例中，化學沈澱劑是含硫的無機化合物之水溶液，係選擇自鹼金屬硫化物、鹼金屬聚硫化物、鹼土金屬硫化物、鹼土金屬聚硫化物以及鹼金屬三硫碳酸鹽（例如，三硫碳酸鈉（ Na_2CS_3 ））的族群。當使用本發明的這個具體實施例時，令人驚訝

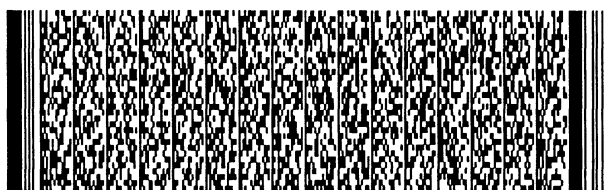
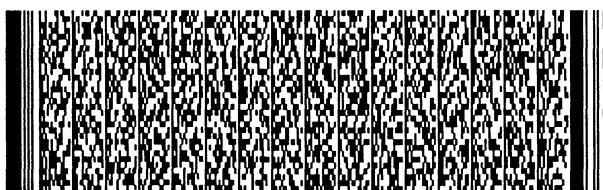


五、發明說明 (9)

地發現，僅需要非常少量的水溶液，其正常地包含介於大約1.0到大約25%重量百分比（較佳地從大約5.0到大約20%重量百分比）之間的含硫化合物，以達到從原油或其他液體碳氫化合物中，將溶解的元素汞顯著的移除。當水溶液與在管線29中的油類之體積比小於大約0.003，甚至低至大約0.002時，可以得到令人滿意的汞移除。較佳地，體積比是介於大約0.00075到大約0.002之間。使用這樣少量的水溶液可具有優點，即幾乎不會得到水在油中乳化，並且使得後續水溶液相從油中的分離是不需要的。用於本發明的這個具體實施例之較佳化學沈澱劑是鹼金屬硫化物，較佳是硫化鈉及硫化鉀。

在本發明之方法的另一較佳具體實施例中，化學沈澱劑是在微粒載體固體上支持的，然後與含有溶解的汞之油類混合。載體固體較佳是矽藻土，以及正常是由大小從大約3到大約60毫米的完整顆粒所組成，此顆粒具有介於大約10到大約50毫米之間的中間直徑。矽藻土或其他的載體固體可在大的表面積上支持汞沈澱劑，使其更易於與溶解的汞反應，並且也提供作為過濾輔助器，當從油中分離所得的含汞固體時。所使用的矽藻土或其他的載體固體，典型地是不含金屬陽離子，其可形成具有大約 10^{-6} 或更小的 K_{sp} 值之與水不溶的金屬聚硫化物。較佳地，矽藻土或其他的載體固體是實質上不含銅、鐵、鎳、鋅以及鎘。

在載體固體上支持的汞沈澱劑可以是無機的含硫化合物，係選擇自鹼金屬硫化物、鹼土金屬硫化物、鹼金屬聚



五、發明說明 (10)

硫化物、鹼土金屬聚硫化物以及鹼金屬三硫碳酸鹽的族群，或是具有至少一個與汞反應之硫原子的有機的含硫化合物。較佳的無機含硫化合物是鹼金屬硫化物，例如，硫化鉀及硫化鈉，以及較佳的有機含硫化合物是二硫氨基甲酸酯及硫化的烯烴，例如，硫化的異丁烯。載體固體包含一足夠量的無機或有機含硫化合物，使得在固體上之硫的濃度是介於大約1到大約20%重量百分比之間，以硫計算，並以固體的總重量為基準。通常，帶有含硫化合物之足夠的固體，是與油或其他液體碳氫化合物混合，使得所得到之混合物包含介於大約10到大約1000 ppmw之間的固體。

請再參考第1圖，流出固定的混合器32之油及汞沈澱劑之混合物，是通過管線34到反應槽36，其中混合物被攪拌從大約1.0到大約60分鐘的時間範圍，較佳是介於大約2.0到大約30分鐘之間。此處，汞沈澱劑在缺少固定床的存在下，與溶解在油中的汞反應，以形成含汞的沈澱物。這個反應正常是足以從油中移除所有，但大約數百ppbw，通常是介於大約100到大約300 ppbw之間的溶解汞。在反應槽中的溫度正常是維持在介於大約25到大約75°C之間，而壓力是保持在低於大約15 psig，通常是從大約3.0 psig到大約10 psig的範圍。當所使用的汞沈澱劑是在載體固體上支持時，如果不是非常多的話，一些沈澱的汞將與載體固體結合。

反應槽36的流出物，其包含沒有溶解的汞之原油或其他液體碳氫化合物、在反應槽中所形成之含汞沈澱物，以



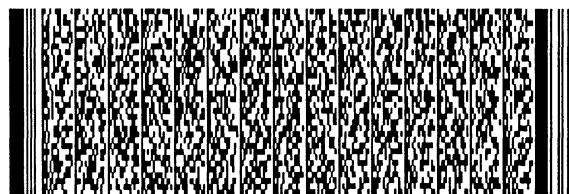
五、發明說明 (11)

及，在本發明的一些具體實施例中，其包含用以支持汞沈澱劑之載體固體，是藉由幫浦37，經過上部導管38到分離器40，其中微粒物質是從液體碳氫化合物中移除。雖然分離器可以是任何可從液體中移除小微粒的裝置類型，但正常地是一過濾系統，較佳是一淨化預先包覆壓力之過濾器，其使用以矽藻土預先包覆的匣子，以從油中過濾微粒。在本發明的具體實施例中，其中矽藻土是作為用於汞沈澱劑的載體，正常地是不需要將過濾器匣子預先包覆矽藻土，因為載體固體將提供作為包膜。

由於反應槽的流出物是藉由介於大約5 psig到大約50 psig之間的壓降，而迫使流經過濾系統40的包覆匣子，因此，在反應槽中形成的含汞微粒是隨著原油或其他液體碳氫化合物通過匣過濾器，而沈積在矽藻土層中，並可經由導管42而從過濾系統中移除。這個油的流動是實質上不含有汞，並且正常地包含介於大約100到大約300 ppbw之間的總汞量。

由於從反應槽36的流出物通過過濾系統40並且經過去除壓力，因此，形成含有小量汞的氣體，其正常是從大約20到大約100毫克/立方公尺。這些氣體是經由管線44而從過濾系統中移除，處理以移除這些微量的汞，並且排放至大氣。

穿過過濾系統40的壓降，增加到大約50 psig，代表匣過濾器將變得實質上被含汞的微粒所污染，並且進一步的過濾將是困難的。當此發生時，將匣子以一氣體回沖，

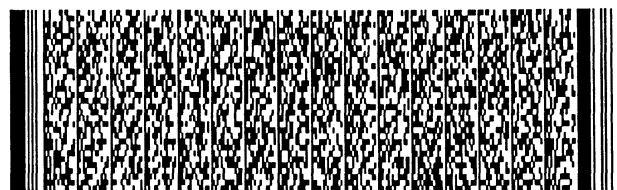


五、發明說明 (12)

例如，甲烷、氮氣或二氧化碳，經由管線46而導入至過濾系統，以迫使過濾的微粒及矽藻土離開匣子，並經由管線48而離開過濾系統。這個回沖也迫使一部份的碳氫化合物液體離開具有固體的過濾系統。將液體及固體的混合物藉由幫浦50，經過管線48而通到水力旋風器52，其中固體是從液體中分離。將分離的液體回到經由導管54而回到過濾系統40，而固體及一些殘留液體藉由幫浦56，經過管線58而通到廢棄固體累積槽28。此處，這些含汞的固體是與從進料到水力旋風器22的液體碳氫化合物中移除的含汞固體混合，並將所得的混合物週期性地藉由導管60，而從槽中移除丟棄，典型地是藉由注射到丟棄槽中而移除。

從過濾系統40經由管線42而純化的原油或其他液體碳氫化合物，正常地包含從大約100到大約300 ppbw的汞。如果環境法規及其他的考量是使得這樣的汞量是可容忍的話，則移除的液體可通過閥門62、吸附劑繞道管線64、導管14、熱交換器12以及管線66而到達儲存槽68，以等待進一步的處理或販售。

反之，如果從過濾系統40所移除的液體中之汞濃度被認為太高的話，則可進一步藉由以習知的汞吸附劑處理液體而降低。如果是這個例子，則流出過濾系統40，在管線42中的液體，是經由閥門70而進到吸附劑管柱72，其中液體是向上通過汞吸附劑固體的固定床。隨著液體通過床，殘留的汞被吸附在吸附劑固體上，以及，減少汞含量之純化的液體，是從管柱中經由管線14而移除。然後將此液體



五、發明說明 (13)

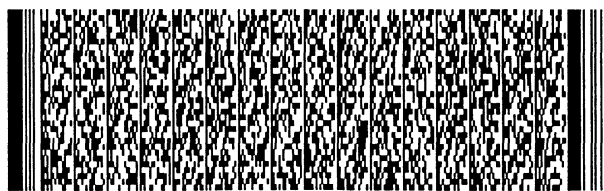
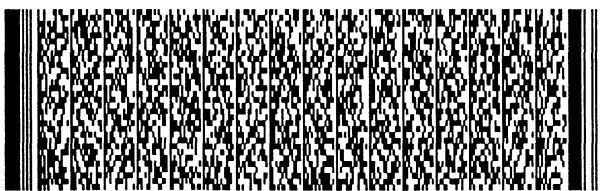
通過熱交換器12以及管線66而到達儲存槽68。任何習知的汞吸附劑都可使用在管柱72中。這樣的吸附劑的例子包括購自Synetix公司的P-5157，其為ICI表現化學的子公司；購自UOP的MR-3；以及說明在美國專利第5,384,040號之汞吸附劑。從過濾系統中流出的液體，正常地是在大約周圍溫度（例如，大約15°C到大約25°C）以及低於大約15 psig，通常是介於大約5.0 psig到大約10 psig的壓力下，而通過吸附劑管柱。

流出吸附劑管柱72，在管線14中之純化的碳氫化合物液體，典型地具有少於大約10%的汞濃度，有時是少於大約5%的進料到本發明方法中之管線10的汞濃度。非常頻繁地，在這個液體中的汞濃度將少於大約10 ppbw，有時是少於大約5 ppbw。因此，應了解的是，本發明之方法可提供有效的途徑，以將汞從碳氫化合物液體中移除。

本發明之特性及目的將藉由以下實施例而進一步解釋，這些實施例僅是作為舉例說明，而非用以限定本發明之申請專利範圍。實施例顯示：（1）大量的汞可從原油或天然氣濃縮物中，藉由將這些碳氫化合物液體所產生的微粒固體分開而移除；以及（2）在所得的濾液中剩下的殘留汞，可進一步藉由將濾液以特定有機或無機的含硫化合物處理而減少。

實施例1：

兩個相當新鮮的50° API原油樣品（樣品1及2），其中，含有不同濃度的汞之樣品，在氮氣壓力下通過各種



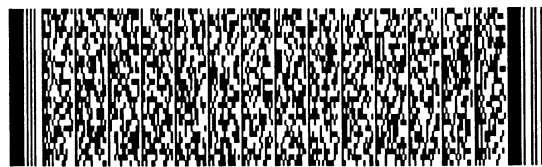
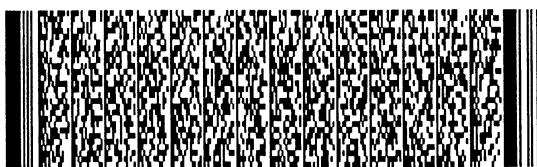
五、發明說明 (14)

大小的濾紙，或通過具有大約24毫米的中等顆粒大小之矽藻土床 (Celatom FW-12)。矽藻土是在大約18微米的不鏽鋼過濾器上支持，其包含在一不鏽鋼的過濾器外罩內。將流出過濾器的油以及矽藻土床分析其汞含量。相似地，得自泰國灣近海之三個相當新鮮的55° API天然氣濃縮物樣品 (樣品3、4及5)，使其通過各種大小的濾紙或矽藻土床，並且分析濾液中的汞濃度。這些測試的結果列在以下的表1，其中所有的數據都是以近似值表示。汞的物種分析表示，在每個油及濃縮物的樣品中，少於大約10%重量百分比的汞是以離子的形式存在，剩下的是以元素的形式存在。

表 1

樣品處理	油樣品		濃縮物樣品		
	編號 1	編號 2	編號 3	編號 4	編號 5
開始的汞濃度(ppbw)	2200	1750	1294	642	588
18 微米過濾後之汞濃度(ppbw)	1700	-	-	-	-
3.0 微米過濾後之汞濃度(ppbw)	800	410	1172	179	-
1.2 微米過濾後之汞濃度(ppbw)	700	-	1100	132	-
經矽藻土之 0.7 微米過濾後之汞濃度(ppbw)	-	310	-	-	367

表中的數據顯示，在所有的例子中，愈小的過濾介質 (也就是，從油及濃縮物中移除更多的顆粒)，就會有愈少的汞殘留在濾液中。可觀察到，在原油及濃縮物樣品4的樣品中，經由大約3微米濾紙的過濾可實質上移除超過

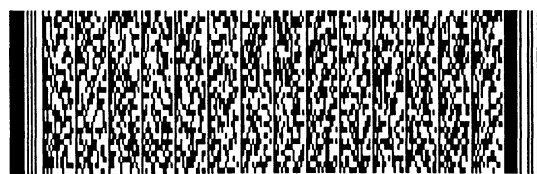


五、發明說明 (15)

大約50%的汞。樣品1、2、4及5的數據顯示，汞吸附在油中的微粒物質，以及移除的微粒物質可移除所吸附的汞。假設在樣品3的濃縮物中之汞濃度降低少於大約10%，因為此濃縮物具有低濃度之汞可吸附的微粒物質。從表1的數據可明顯看出，大量的汞可藉由移除微粒物質，而從油及濃縮物中移除。

實施例2：

相當新鮮的50° API原油樣品，在氮氣壓力下通過大約3.0微米的濾紙，以及將大約100毫升所得的濾液與大約0.02毫升之大約5%重量百分比未緩衝的（pH大於大約10）硫化鈉（ Na_2S ）水溶液，在玻璃容器內及氮氣氣氛下混合。硫化鈉水溶液與過濾的原油之體積比是大約0.0002。在玻璃容器中處理的油接著通過另一個3.0微米的濾紙，並分析濾液的汞含量。使用大約0.2毫升之大約0.5%重量百分比緩衝的硫化鈉水溶液（具有pH大約8.5），重複這個步驟。硫化鈉水溶液與過濾的原油之體積比是大約0.002。在每個例子中，硫化鈉的處理速率是大約10 ppmw。這些測試的結果列在以下的表2，其中所有的數據都是以近似值表示。



五、發明說明 (17)

是在大約18微米的不鏽鋼過濾器上支持，其包含在一不鏽鋼的過濾器外罩內。將所得的濾液分析其殘留的汞。這些測試的結果列在以下的表3，其中所有的數據都是以近似值表示。

表 3

編號	處理作用劑	處理作用劑 之濃度(ppmw)	第二次過濾後之 汞 ¹ 濃度(ppbw)
1	Betz-Dearborn ² MR 2404	500	155
2	Betz-Dearborn ³ MR 2405	500	155

1：處理前在油中的汞濃度是大約1312 ppbw。

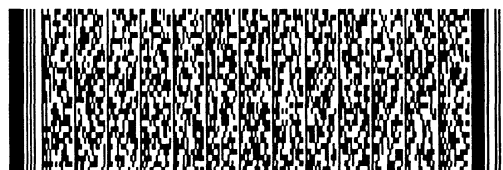
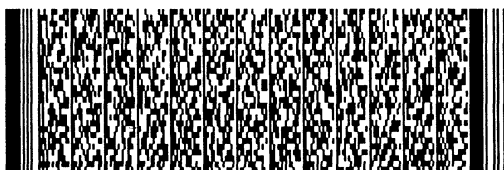
2：包含溶解在溶劑中之單體鈉二硫氨基甲酸二甲基酯。

3：包含溶解在溶劑中之多聚體二硫氨基甲酸酯。

從表3可觀察到，將油以大約500 ppmw含有單體鈉二硫氨基甲酸二甲基酯及多聚體二硫氨基甲酸酯之化學品處理，是有效於將汞含量從大約1312 ppbw降低至大約155 ppbw。表3中的數據也顯示，當大量的汞（超過大約50%重量百分比）是以離子的形式存在時，這些含硫的有機化合物可有效地降低汞濃度。

實施例4：

將含有大約588 ppbw的汞（均為以元素的形式存在）之新鮮的55° API天然氣濃縮物樣品，在周圍溫度下通過

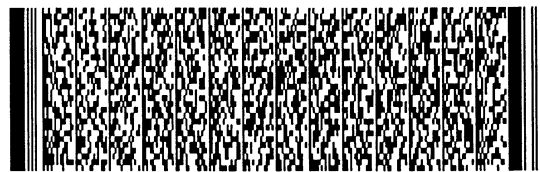


五、發明說明 (18)

大約3公釐厚的矽藻土床，矽藻土是在大約18微米的不鏽鋼過濾器上支持，其包含在一不鏽鋼的過濾器外罩內。塗上矽藻土 (Celatom FW-12)，以濾除具有直徑大約0.7微米或更大之顆粒。分析過濾的油發現其含有大約367 ppbw的汞。然後將過濾的油與非常少量之相同於實施例3所使用的處理作用劑，在周圍溫度及氮氣沖洗的玻璃容器內混合。將所得的混合物在玻璃容器內攪拌大約30分鐘，然後通過大約3公釐厚的矽藻土床 (Celatom FW-12)，以再次濾除具有直徑大約0.7微米及更大之微粒。矽藻土是在大約18微米的不鏽鋼過濾器上支持，其包含在一不鏽鋼的過濾器外罩內。將所得的濾液分析其殘留的汞。將第二次過濾所得的濾液再通過進入大約1英吋內徑的玻璃管柱，其以市售的汞吸附劑，購自Synetix公司的P-5157 (其為ICI表現化學的子公司) 之大約1/8英吋直徑的小珠裝填。將濾液保持與吸附劑再周圍溫度下接觸大約30分鐘。然後將濃縮物從管柱中排出並分析其汞含量，這些測試的結果列在以下的表4，其中所有的數據都是以近似值表示。

表 4

編號	處理作用劑	處理作用劑之濃度(ppmw)	第二次過濾後之汞 ¹ 濃度(ppbw)	吸附劑後之汞濃度(ppbw)
1	Betz-Dearborn ² MR 2404	100	118	7
2	Betz-Dearborn ³ MR 2405	100	220	4
3	Betz-Dearborn ³ MR 2405	10	104	6



五、發明說明 (19)

- 1 : 處理前在油中的汞濃度是大約367 ppbw。
- 2 : 包含溶解在溶劑中之單體鈉二硫氨基甲酸二甲基酯。
- 3 : 包含溶解在溶劑中之多聚體二硫氨基甲酸酯。

表4中的數據顯示在處理作用劑中使用有機含硫的化合物，可將濃縮物的汞濃度從大約367 ppbw降低至大約220 ppbw或更低。令人驚訝地，使用只有大約10 ppmw之含有多聚體二硫氨基甲酸酯的處理作用劑，導致濃縮物的汞含量降低至大約104 ppbw，相較於以大約100 ppmw之相同的處理作用劑得到大約220 ppbw。因此，似乎使用較少量的有機含硫化合物，可導致較佳的汞移除。

表4中的數據也可觀察到，以習知的汞吸附劑處理第二次過濾的濃縮物，可進一步將殘留的汞濃度降低至大約10 ppbw。因此，如果需要在濃縮物或其他液體碳氫化合物中的汞濃度低於大約100 ppbw的話，可使用這個添加步驟。

實施例5：

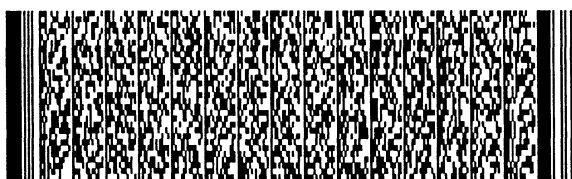
為了比較的目的，將實施例4之一次過濾的濃縮物樣品，其含有大約367 ppbw的汞，與相同於實施例4所使用之市售的汞吸附劑接觸，但第一次不進行有機含硫化合物的處理。發現所得的液體之汞含量是大約19 ppbw，這個值比實施例4中編號1-3所得的平均值（大約5.7 ppbw），是超過3倍。由於市售的汞吸附劑之成本比實施例3及4所使用的處理作用劑之成本，是高出大約3.5倍，因此，使



五、發明說明 (20)

用化學處理作用劑取代使用吸附劑，或是，如果需要非常小的汞濃度的話，在使用吸附劑之前使用化學處理作用劑，這都是較經濟的。後者的方法將明顯地減少其他可達倒相似減少汞濃度之吸附劑的量（也就是，如果沒有使用處理作用劑的話）。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍外，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍，當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

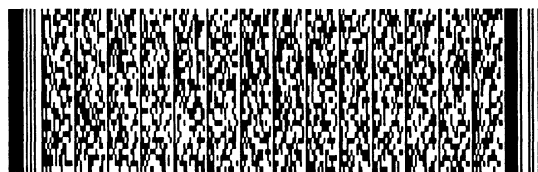


四、中文發明摘要 (發明之名稱：由碳氫化合物移除汞之方法)

藉由首先移除含有吸附的汞之膠體狀汞及固體，然後將碳氫化合物與含有至少一個與汞反應之硫原子的有機或無機化合物處理，而將汞從原油、天然氣濃縮物及其他的液體碳氫化合物中移除。硫化合物與污染碳氫化合物的溶解汞反應，以形成含汞的微粒，然後由碳氫化合物中移除，以產生具有減少汞含量之純化的產物。較佳地，處理作用劑是有機的含硫化合物，例如，二硫氨基甲酸酯或硫化的異丁烯。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR REMOVING MERCURY FROM HYDROCARBONS)

Mercury is removed from crude oils, natural gas condensates and other liquid hydrocarbons by first removing colloidal mercury and solids that contain ad-sorbed mercury and then treating the hydrocarbons with an organic or inorganic compound containing at least one sulfur atom reactive with mercury. The sulfur compound reacts with dissolved mercury that contaminates the hydrocarbons to form mercury-containing particulates that are then removed from the hydrocarbons to produce a



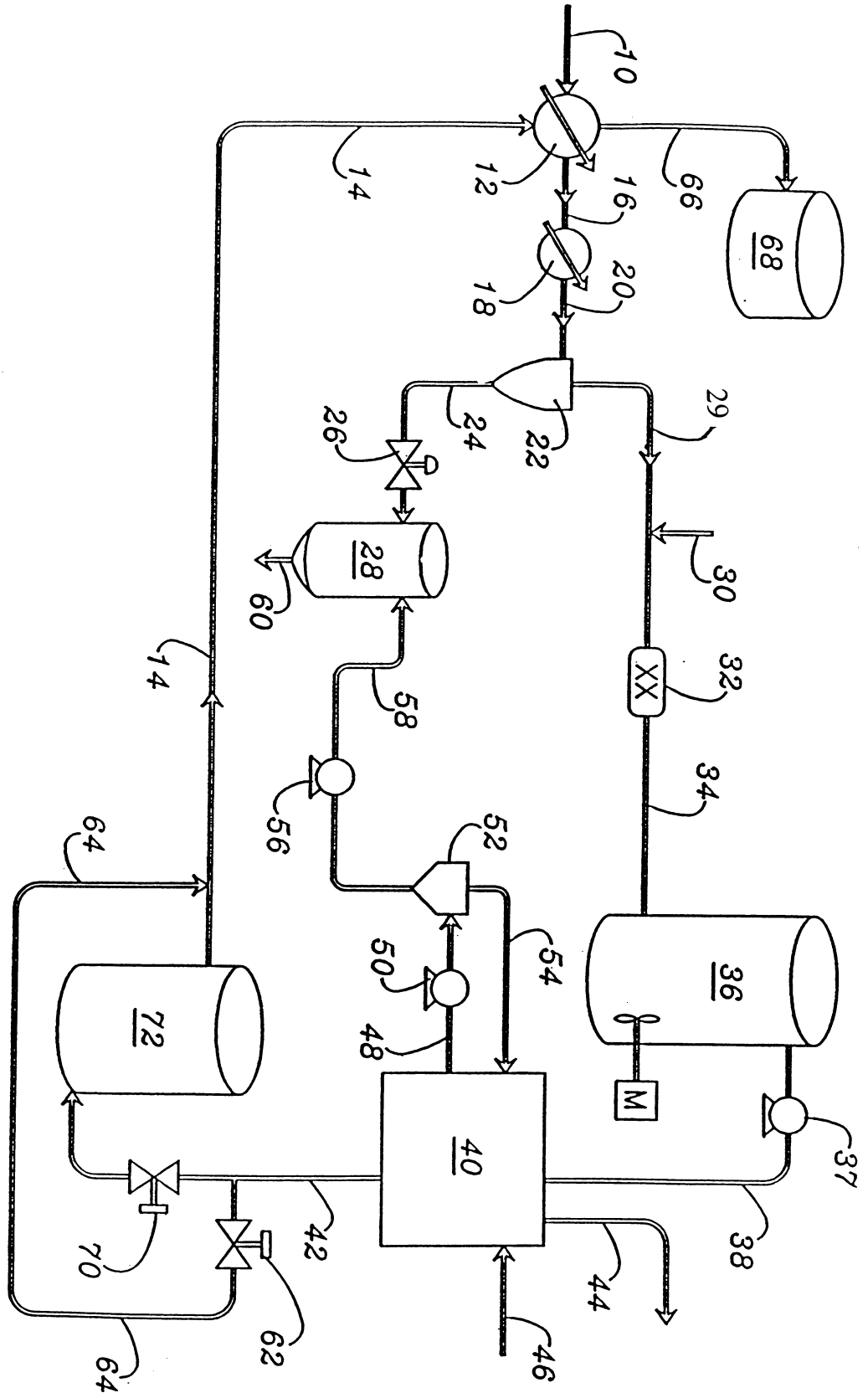
四、中文發明摘要 (發明之名稱：由碳氫化合物移除汞之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR REMOVING MERCURY FROM HYDROCARBONS)

purified product having a reduced mercury content. Preferably, the treating agent is an organic sulfur-containing compound such as a dithiocarbamate or sulfurized isobutylene.



公告本



第 1 圖

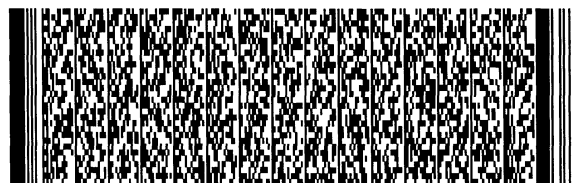
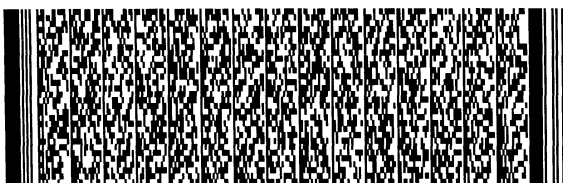
五、發明說明 (3)

的碳氫化合物液體混合並攪動。在混合期間所形成的固體或任何微粒，可接著從混合物中分離，以產生減少汞含量之碳氫化合物。

在本發明的另一較佳具體實施例中，含汞的液體碳氫化合物是直接與含有至少一個與汞反應之硫原子的有機化合物（例如，二硫氨基甲酸酯），在有機化合物與碳氫化合物進料中的汞反應的條件下混合並攪動，以產生含汞的微粒。這些微粒可接著從混合物中移除，以產生不含汞的碳氫化合物液體。

在本發明的另一較佳具體實施例中，污染的碳氫化合物進料是與足夠量的下列物質混合：（1）鹼金屬或鹼土金屬硫化物或聚硫化物的水溶液；或（2）鹼金屬三硫碳酸鹽；使得反應混合物包含小於大約0.003之水溶液與液體碳氫化合物進料的體積比。在混合期間所形成的含汞微粒，可接著從混合物中分離，以產生減少汞濃度之碳氫化合物。因為只有利用少量體積的水溶液，因此，較容易維持水溶液及碳氫化合物相之緊密接觸，而不會形成不利的乳化液，也不會有過量的硫而污染碳氫化合物。

相當頻繁地，要在本發明的方法中處理的液體碳氫化合物將包含微粒物質，在其上，一部份污染液體的汞（有時是超過大約50%重量百分比）會被吸附。在這樣的例子中，正常地需要從碳氫化合物中，通常是藉由過濾或使用水力旋風器而移除汞污染的顆粒，然後再處理剩餘的液體，以移除溶解的汞。



五、發明說明 (16)

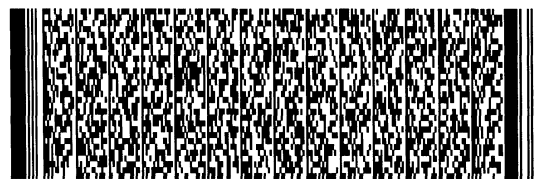
表 2

樣品處理	汞濃度 (ppbw)	汞移除百分比
開始的油	2190	-
進行 3.0 微米過濾的油	573	74
以 10 ppmw Na ₂ S 未緩衝溶液處理，並進行 3.0 微米過濾的濾液	470	79
以 10 ppmw Na ₂ S 緩衝溶液處理，並進行 3.0 微米過濾的濾液	340	84

類似表1的數據，表2的數據顯示一開始的微粒移除步驟實質上降低（大約74%）原油的汞含量。表2的數據也說明從濾液中進一步將溶解的汞移除，可藉由使用非常少量的硫化鈉水溶液而獲得，較佳地是使用緩衝的溶液。

實施例3：

用於實施例1之50° API原油的樣品，使其老化大約4個月。汞的物種分析顯示在油中大約50%的汞是以離子的形式存在。將樣品加熱至大約50°C，並在氮氣壓力下通過3.0微米的濾紙。分析濾液汞含量三次，並將結果平均。在原油中的汞濃度藉由過濾而從大約2200 ppbw降低至大約1312 ppbw。將大約200毫升的過濾油與更小量（大約0.1毫升）的兩種不同處理作用劑，其包括含有一個與汞反應之硫原子的有機化合物，在大約50°C及氮氣沖洗的玻璃容器內混合。將所得的混合物在玻璃容器內攪拌大約10分鐘，然後通過大約3公釐厚的矽藻土床（Celatom FW-12），以濾除具有直徑大約0.7微米及更大之微粒。矽藻土



六、申請專利範圍

1. 一種由液體碳氫化合物進料移除汞之方法，包括：

(a) 將該液體碳氫化合物進料與微粒固體混合以產生流出物混合物，其中微粒固體包括在矽藻土上支持之含硫化合物，其中該含硫化合物係選擇自鹼金屬硫化物、鹼土金屬硫化物、鹼金屬聚硫化物、鹼土金屬聚硫化物、鹼金屬三硫碳酸鹽以及含有至少一個與汞反應之硫原子的有機化合物所組成的族群中，及其中該矽藻土不含可形成具有 10^{-6} 或更小的 K_{sp} 值之與水不溶的金屬聚硫化物之陽離子；以及

(b) 將該微粒固體與步驟(a)的流出物混合物分離，以產生相較於該液體碳氫化合物進料是具有減少的汞濃度之液體碳氫化合物。

2. 一種由液體碳氫化合物進料移除汞之方法，包括：

(a) 將該液體碳氫化合物進料與有機化合物混合以產生流出物混合物，其中有機化合物含有至少一個與汞反應之硫原子，及其中該有機化合物未被支持於載體固體上；以及

(b) 藉由該有機化合物與汞之反應而將步驟(a)中形成之含汞微粒與步驟(a)的流出物分離，以產生相較於該液體碳氫化合物進料是具有減少的汞濃度之液體碳氫化合物。

3. 一種由液體碳氫化合物進料移除汞之方法，包括：

(a) 將該液體碳氫化合物進料與一足夠量的含硫化合物水溶液混合以產生流出物混合物，其中該含硫化合物係選擇自鹼金屬硫化物、鹼土金屬硫化物、鹼金屬聚硫化



六、申請專利範圍

物、鹼土金屬聚硫化物以及鹼金屬三硫碳酸鹽所組成的族群中，使得流出物混合物包含小於0.003之該水溶液與該液體碳氫化合物進料的體積比；以及

(b) 將步驟(a)中形成之含汞微粒與步驟(a)的流出物混合物分離，以產生相較於該液體碳氫化合物進料是具有減少的汞濃度之液體碳氫化合物。

4. 一種由液體碳氫化合物進料移除汞之方法，包括：

(a) 將該液體碳氫化合物進料與鹼金屬三硫碳酸鹽水溶液混合以產生流出物；以及

(b) 將步驟(a)中形成之含汞微粒與步驟(a)的流出物分離，以產生相較於該液體碳氫化合物進料是具有減少的汞濃度之液體碳氫化合物。

5. 一種由液體碳氫化合物進料移除汞之方法，包括：

(a) 將該液體碳氫化合物進料與含硫化物水溶液混合以產生流出物，其中該含硫化物係選擇自鹼金屬硫化物、鹼土金屬硫化物、鹼金屬聚硫化物、及鹼土金屬聚硫化物所組成的族群中；以及

(b) 不需將水溶液與碳氫化合物進料分離，而將步驟(a)中形成之該含汞微粒由步驟(a)的流出物移除，以產生相較於該液體碳氫化合物進料是具有減少的汞濃度之液體碳氫化合物。

6. 一種由液體碳氫化合物進料移除汞之方法，包括：

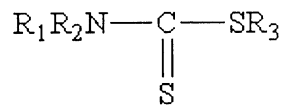
(a) 由該液體碳氫化合物進料中移除含汞的微粒以產生第一流出物；

(b) 將步驟(a)的第一流出物與含硫化物混合以



六、申請專利範圍

產生第二流出物，其中含硫化合物具有下式：



其中， R_1 及 R_2 是相同或不同的，並且係獨立地選擇自氫原子以及具有從1到20個碳原子之未取代或取代的碳氫化合物基團所組成的族群中，以及， R_3 是選擇自氫、鹼金屬陽離子以及鹼土金屬陽離子所組成的族群中，其中該含硫化合物未被支持於載體固體上；以及

(c) 藉由該含硫化合物與汞之反應，將步驟 (b) 中形成之含汞微粒與步驟 (b) 的第二流出物分離，以產生包括具有相較於該液體碳氫化合物進料是具有減少的汞濃度之液體碳氫化合物之第三流出物。

7. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中 R_1 及 R_2 是具有從1到4個碳原子之烷基基團，以及 R_3 是鹼金屬陽離子。

8. 如申請專利範圍第7項所述之方法，其中該含硫化合物是鈉二硫氨基甲酸二甲基酯。

9. 如申請專利範圍第6項所述之方法，更包括步驟：

(d) 將步驟 (c) 的第三流出物與一汞吸收劑接觸以產生第四流出物。

10. 如申請專利範圍第9項所述之方法，其中在該液體碳氫化合物進料具有大於100 ppbw之汞濃度是，以及其中步驟 (d) 的第四流出物具有小於10 ppbw之汞濃度。

11. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該矽藻土不含銅。



六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該矽藻土不含鐵、鎳、銅、鋅以及鎘。

13. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該含硫化合物包括具有至少一個與汞反應之硫原子的有機化合物。

14. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中足夠的微粒固體是與該液體碳氫化合物進料混合，使得步驟(a)之流出物混合物包含介於10到1000 ppmw之該固體。

15. 如申請專利範圍第2項所述之方法，其中足夠量的該有機化合物是與該液體碳氫化合物進料混合，使得步驟(a)之流出物混合物包含介於1.0到1000 ppmw之該有機化合物。

16. 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中該水溶液與該液體碳氫化合物進料的體積比是0.001或更小。

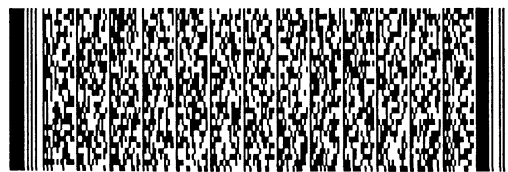
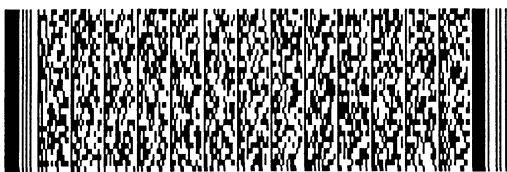
17. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該微粒固體包含一足夠量的該含硫化合物，使得在該固體中之硫濃度是介於1到20重量百分比之間，以硫計算，並以該固體的總重量為基準。

18. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所有該微粒固體的大小是介於3到60微米之間的範圍。

19. 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中該水溶液包含介於1到25重量百分比之間的該含硫化合物。

20. 如申請專利範圍第1至5及11至19項中任一項所述之方法，更包括在步驟(a)之前，由該液體碳氫化合物進料中移除含汞微粒之步驟。

21. 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中該含汞



六、申請專利範圍

微粒是藉由一水力旋風器而移除。

22. 如申請專利範圍第1至19項中任一項所述之方法，其中該液體碳氫化合物進料是選擇自天然氣濃縮液及原油所組成的族群中。

23. 如申請專利範圍第1至19項中任一項所述之方法，其中該液體碳氫化合物進料為具有汞濃度介於1,000 ppbw到3,000 ppbw之天然氣濃縮液。

24. 如申請專利範圍第1至19項中任一項所述之方法，其中該液體碳氫化合物進料為具有汞濃度介於2,500 ppbw到25,000 ppbw之原油。

25. 如申請專利範圍第1、2、11至15、17、及18項中任一項所述之方法，其中該有機化合物是選擇自硫化的異丁烯及二硫氨基甲酸酯所組成的族群中。

26. 如申請專利範圍第1、2、11至15、17、及18項中任一項所述之方法，其中該有機化合物包括二硫氨基甲酸烷基酯。

27. 如申請專利範圍第1、2、11至15、17、及18項中任一項所述之方法，其中該有機化合物包括多聚體二硫氨基甲酸酯。

28. 如申請專利範圍第1、2、11至15、17、及18項中任一項所述之方法，其中該有機化合物係選擇自硫化的烯烴、硫醇、噻吩、噻苯酚、單-與二硫有機酸、及單-與二硫酯所組成之族群中。

29. 如申請專利範圍第1、2、11至15、17、及18項中任一項所述之方法，其中該有機化合物為液體。



六、申請專利範圍

30. 如申請專利範圍第1、3、5、11至14、及16至19項中任一項所述之方法，其中該含硫化合物是選擇自鹼金屬硫化物及鹼土金屬硫化物所組成的族群中。

31. 如申請專利範圍第1、3、5、11至14、及16至19項中任一項所述之方法，其中該含硫化合物包括硫化鈉或硫化鉀。

32. 如申請專利範圍第1至5及11至19項中任一項所述之方法，其中步驟(b)是在一淨化預先包覆壓力之過濾器中進行。

33. 如申請專利範圍第1至9及11至19項中任一項所述之方法，其中在具有減少的汞濃度之該液體碳氫化合物中的汞濃度，是小於10%之在該液體碳氫化合物進料中的該汞濃度。

34. 如申請專利範圍第1至9及11至19項中任一項所述之方法，其中在該液體碳氫化合物進料中的汞濃度是從10到50,000 ppbw的範圍。

