[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C23F 11/16
C23F 11/173

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03134877.7

[43] 公开日 2005 年 3 月 30 日

[11] 公开号 CN 1600902A

[22] 申请日 2003.9.27 [21] 申请号 03134877.7

[71] 申请人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100011 北京市东城区安德路 16 号洲际大厦
[72] 发明人 杜建卫 刘 键

[74] 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限责任公司
代理人 金 杰 石筱岩

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 多功能缓蚀剂及其制备方法

[57] 摘要

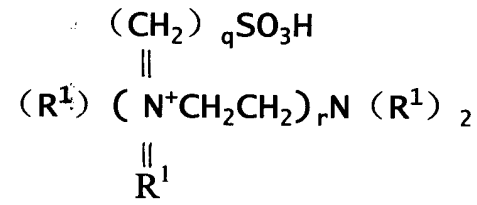
本发明涉及一种应用于炼油厂常减压塔顶管部件防腐的多功能缓蚀剂及其制备方法，缓蚀剂分子结构特征为磺酸甜菜碱型，属两性离子，具有优良的缓蚀性能，该聚合物以胺(如三乙烯四胺)为起始剂，引入环氧丙烷和环氧乙烷嵌段聚醚，是一种优良的破乳剂，对于油包水型(O/W)乳状液具有聚结效果好，脱水速率快，脱出水颜色清且用量少的特点，本发明的缓蚀剂不仅具有优良的缓蚀性能而且具有防止油品乳化功能且适用于较宽的 pH 值范围，具有良好的工业应用前景。

ISSN1008-4274

1. 一种多功能缓蚀剂的制备方法，其特征在于：以有机胺为起始剂，和环氧丙烷聚合（PO），以氢氧化钠或氢氧化钾为催化剂，反应温度90-150℃，反应压力为0.15-0.45MPa，待PO吸收完全后再通入环氧乙烷（EO），EO吸收完全后即为聚醚，加入溶剂稀释后滴入溴乙基磺酸钠或1，3-丙撑基亚磺酸内酯，反应完全后蒸出溶剂加入煤油溶解均匀即为成品。

2. 根据权利要求1所述的多功能缓蚀剂的制备方法，其特征在于：有机胺为乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、多乙烯多胺，以及它们的混合物。

3. 根据权利要求1所述的多功能缓蚀剂的制备方法制备的多功能缓蚀剂，其特征在于：缓蚀剂分子结构特征为磺酸甜菜碱聚醚，属两性离子表面活性剂，其分子式为



其中，$R^1=(C_3H_6O)_y(C_2H4O)_xH$，x=5—30；y=15-50；q=2-3

多功能缓蚀剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种应用于炼油厂常减压塔顶管部件防腐的多功能缓蚀剂及其制备方法。

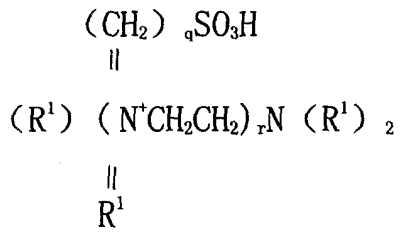
背景技术

炼油厂重油催化裂化工艺要求催化裂化原料油中的钠离子含量小于1ppm，为此，取消了原油脱盐后常减压蒸馏注碱的防腐措施。因此，常减压塔顶挥发线减压塔顶抽空冷凝系统的 $HCl-H_2O-H_2S-O_2-H_2O$ 腐蚀介质对工艺设备管线的腐蚀加剧。目前，广泛采用注入成膜胺缓蚀剂以减缓初凝区、塔内壁及内部构件的腐蚀。缓蚀剂的使用都有特定的条件：1.缓蚀剂 pH 使用范围。一般使用缓蚀剂希望 pH 值保持在 5.5-7.0 之间最为有效。低于这个范围需要很高剂量，不经济；高于这个范围缓蚀剂效果很小。因为缓蚀剂要形成完整的保护膜，需要借助一个金属硫化膜存在，而在高 pH 值下，硫化物有被溶解的倾向。2 .溶解性。大多数成膜缓蚀剂的溶解性都很差，使用中，都要借助溶剂才能很好地分散在塔顶产品中。油溶性很好的缓蚀剂能在金属表面形成一层保护膜。同时，为了保护水相部分的金属表面，还希望具有一定的水分散性。3.浓度范围。缓蚀剂品种繁多，性质差异大，使用的浓度也各不相同。有些缓蚀剂当浓度低于某个数值时就起不到保护作用；用量大时，大多数成膜胺缓蚀剂都有一定表面活性，会引起油品乳化、发泡等现象使油品质量不合格并增加损失。

发明内容

本发明的目的是合成一种具有优良性能的油溶性有机缓蚀剂，使碳钢在水相和油相介质中都受到良好的保护，而且兼有油品破乳功能，减少油品损失。在使用的介质中具有良好的化学稳定性，适用于较宽的 pH 值范围，对油品质量无不良影响。

本发明的多功能缓蚀剂分子结构特征为磺酸甜菜碱型，其分子式为：



其中，$R^1=(C_3H_6O)_y(C_2H4O)_xH$，x=5—30；y=15-50；q=2-3

本发明多功能缓蚀剂制备过程如下，以有机胺为起始剂，这些起始剂可以是乙二胺，二乙烯三胺，三乙烯四胺，多乙烯多胺，以及它们的混合物，和环氧丙烷聚合（PO），以氢氧化钠或氢氧化钾为催化剂，反应温度 90-150℃，反应压力为 0.15-0.45MPa，待 PO 吸收完全后再通入环氧乙烷（EO），EO 吸收完全后即为聚醚。取上述聚醚，加入溶剂稀释后滴入溴乙基磺酸钠或 1，3-丙撑基亚磺酸内酯，反应温度为 40-60℃，反应完全后蒸出溶剂加入煤油溶解均匀即为成品。反应过程中，通过调节物料加入量控制聚醚的分子量以及 PO/EO 的比例。起始剂上的多个活性中心可带一个或多个烷基磺酸基团；每个烷基磺酸基团含 2-3 个碳原子。

本发明多功能缓蚀剂属两性离子，具有优良的表面活性和较低的水溶性。螯合基团和表面活性基团结为一体，能迅速到达金属表面，与金属离子的螯合能力大大增强了它们在金属表面化学吸附，形成一层致密的单分子保护膜，起到了钝化金属保护金属的作用，具有优良的缓蚀性能。另外，该聚合物以

有机胺（如三乙烯四胺）为起始剂，引入环氧丙烷和环氧乙烷嵌段聚醚，是一种优良的破乳剂。对于油包水型（O/W）乳状液具有聚结效果好，脱水速率快，脱出水颜色清且用量少的特点。

具体实施方式

实施例 1

1. 环氧丙烷（PO），环氧乙烷（EO）嵌段共聚醚

在装有电动搅拌器的 500ml 高压釜中，加入 23.0g 二乙烯三胺，以及 80ml 混二甲苯，加入 0.2g 氢氧化钾为催化剂，加热搅拌条件下，依次通入 70.0gPO 与 15.0gEO，反应温度范围 120-140℃。吸收完全后减压蒸出二甲苯即得所需聚醚。

2.缓蚀剂合成

带搅拌、温度计、冷凝管 500ml 三口瓶中，加入聚醚 41.0g 和 220ml 无水乙醇。分三批小心加入 36.0g 溴乙基磺酸钠，反应温度为 60℃，加料毕回流 2.5 小时热过滤除去溶液中白色固体，然后蒸出滤液中的乙醇得到的产物即为成品。

缓蚀剂模拟腐蚀试验

在一密闭带搅拌烧瓶中，试验介质为含 1200ppm HCl;800ppmH_2S 的酸性水，缓蚀剂加入量为 30ppm；试片材质为 A_3 碳钢，旋转速率为 60-80 转/分，试验时间为 48 小时，试验温度为 85±1℃。

缓蚀剂模拟腐蚀试验结果：

缓蚀剂	加入量 ppm	试片面积 cm^2	试片失重 g	腐蚀率 mm/a	平均腐蚀率 mm/a	缓蚀率 %	腐蚀状态
空白	0	14.4636	0.4145	6.7053	7.0288	0	严重点蚀
空白	0	14.8042	0.4652	7.3523			严重点蚀
例 1	30	14.0802	0.0056	0.0931	0.0923	98.7	均匀腐蚀
例 1	30	13.0358	0.0051	0.0915			均匀腐蚀

实施例 2

1．环氧丙烷（PO），环氧乙烷（EO）嵌段共聚醚

在装有电动搅拌器的 500ml 高压釜中，加入 23.0g 三乙烯四胺，以及 80ml 混二甲苯，加入 0.2g 氢氧化钠为催化剂，加热搅拌条件下，依次通入 70.0gPO 与 15.0gEO，反应温度范围 120-140℃。吸收完全后减压蒸出二甲苯即得所需聚醚。

2.缓蚀剂合成

带搅拌、温度计、冷凝管 500ml 三口瓶中，加入聚醚 40.0g 和 200ml1，2-二氯乙烷中，加热至 50℃，缓慢滴加 1，3-丙撑基亚磺酸内酯 21.0g（滴加时间约为 50 分钟），该反应为放热反应，应采取外冷措施，反应温度为 40℃。滴加完毕，反应物再回流约 2.5 小时使反应达到完全。减压除去溶剂及未反应物冷却至室温加入 40ml 煤油溶解均匀即为成品。

缓蚀剂破乳应用效果试验

脱水试验按照常规方法进行（瓶试法）。室温条件下，取煤油 800.0g，加入乳化剂 2.0g，待搅拌溶解后加入 200.0g 去离子水，用剪切乳化机进行乳化，转速为 5000-5500 转/分，时间为 3-5 分钟，乳化油备用。100ml 具塞带刻度锥型试管中加入上述乳化油 75.0g,并加入计量的例 2.2 缓蚀剂放入恒温

水浴中 15 分钟后取出，在振荡器上振荡 5 分钟，再放回恒温水浴中，定时记录脱出水体积数。

油样含水率为 20%；水浴温度 85±1℃；缓蚀剂浓度 100ppm。

缓蚀剂	加入量 ppm	脱水率量 ml					脱水率 %	污水颜色
	脱水时间 min	10	20	30	60	90		
空白	0	2.6	3.9	6.2	7.4	无变化	49.3	界面不清
空白	0	3.1	4.2	6.3	7.8	无变化	52.0	界面不清
例 2	100	7.9	12.3	13.1	13.9	无变化	92.7	界面清晰
例 2	100	8.5	12.8	13.5	14.2	无变化	94.7	界面清晰

实施例 3

在装有电动搅拌器的 500ml 高压釜中，加入 23.0g 乙二胺，以及 80ml 混二甲苯，加入 0.2g 氢氧化钠为催化剂，加热搅拌条件下，依次通入 70.0gPO 与 15.0gEO，反应温度范围 120-140℃。吸收完全后减压蒸出二甲苯即得所需聚醚。

缓蚀剂合成

带搅拌、温度计、冷凝管 500ml 三口瓶中，加入聚醚 40.0g 和 200ml1，2-二氯乙烷中，加热至 50℃，缓慢滴加 1，3-丙撑基亚磺酸内酯 21.0g（滴加时间约为 50 分钟），该反应为放热反应，应采取外冷措施。滴加完毕，反应物再回流约 2.5 小时使反应达到完全。减压除去溶剂及未反应物冷却至室温加入 40ml 煤油溶解均匀即为成品。