



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105273741 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201510031381.4

审查员 吴成

(22)申请日 2015.01.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105273741 A

(43)申请公布日 2016.01.27

(73)专利权人 上海良田化工有限公司

地址 201512 上海市金山区金山卫镇夏盛
路555号

(72)发明人 黎益观 程珠龙 黎益明 史美红
王磊

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 胡美强 张佶颖

(51)Int.Cl.

C10G 9/16(2006.01)

C10G 75/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂及其制备方法、使用方法

(57)摘要

本发明公开了一种乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂及其制备方法、使用方法。其包括下述组分：抗氧剂10-25%，阻聚剂5-20%，剥离剂15-30%和烃类溶剂25-70%，抗氧剂为酚类抗氧剂，阻聚剂为羟胺类阻聚剂，剥离剂为脂肪醇聚氧丙烯醚类物质；其中，百分比分别为各组分相对于乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的质量百分比。本发明制备的阻垢剂，具有良好的阻垢效果，适应性强，尤其适用于乙烯装置汽油汽提塔系统，在延长乙烯装置汽油汽提塔运行的周期的同时，该阻垢剂当中的剥离剂不含磷化物，对环境友好，绿色环保且不易对水系造成负面影响，符合行业内对助剂开发时的高效多功能、低毒无公害的要求。

1. 一种乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其特征在于,其由下述组分组成:抗氧剂10-25%,阻聚剂5-20%,剥离剂15-30%和烃类溶剂25-70%,所述的抗氧剂为酚类抗氧剂,所述的阻聚剂为羟胺类阻聚剂,所述的剥离剂为脂肪醇聚氧丙烯醚类物质;其中,所述的百分比分别为各组分相对于所述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的质量百分比。

2. 如权利要求1所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其特征在于,其由下述组分组成:所述抗氧剂15-25%,所述阻聚剂15-20%,所述剥离剂15-25%和所述烃类溶剂40-45%,其中,所述的百分比分别为各组分相对于所述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的质量百分比。

3. 如权利要求1或2所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其特征在于,所述的酚类抗氧剂为2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基苯酚,2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚,2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,2,6-二叔丁基-4-正丁基酚,2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚,2,6-二环戊基-4-甲基苯酚和邻叔丁基苯酚中的一种或多种。

4. 如权利要求1或2所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其特征在于,所述的羟胺类阻聚剂为羟胺、乙基羟胺、N,N'-二乙基羟胺、异丙基羟胺、N,N'-二异丙基羟胺和N,N'-二丁基羟胺中的一种或多种;

所述的烃类溶剂为煤油、柴油、抽余油和200#溶剂油中的一种或多种。

5. 如权利要求1或2所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其特征在于,所述的脂肪醇聚氧丙烯醚类物质为十二醇聚氧丙烯醚和/或十三醇聚氧丙烯醚;

和/或,所述的脂肪醇聚氧丙烯醚类物质的聚合度为10-15。

6. 一种如权利要求1-5任一项所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的制备方法,将所述阻聚剂、所述抗氧剂、所述剥离剂和所述烃类溶剂混合后加热,混合均匀后冷却至20-30℃,过滤即得。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述的加热的温度为40-45℃。

8. 一种如权利要求1-5任一项所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的使用方法,将所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂与汽油汽提塔进料混合后加入乙烯装置汽油汽提塔即可,其中,所述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的加入质量为汽油汽提塔进料量的10-1000μg/g。

9. 如权利要求8所述的使用方法,其特征在于,所述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的加入质量为汽油汽提塔进料量的20-100μg/g。

一种乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂及其制备方法、使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂及其制备方法、使用方法。

背景技术

[0002] 乙烯装置汽油汽提塔的作用是汽提裂解汽油和压缩机凝液中的烃类轻组份,汽油汽提塔运行的好坏直接影响整个乙烯装置的负荷。由于进料当中含有较多的苯乙烯、二烯烃、环烯烃和茛等不饱和化合物,在高温作用下容易造成塔板和塔釜再沸器结垢,塔板和再沸器结垢后就会影响汽油汽提塔的稳定运行,进而影响汽油加氢单元的正常运行。

[0003] 国内外提出了许多用于乙烯装置的阻止不饱和化合物聚合的办法。例如US5824829公开的急冷油塔阻垢剂是通过添加烷基苯磺酸(盐)与芳胺、酚类、氢酮类、二烷基羟胺类中的一种或几种物质的混合物,来达到对急冷油塔阻垢的目的;US6926820提出采用一种或多种酮甲基化物可抑制含有烯键不饱和单体的聚合,可有效解决急冷油由于重组分聚合引起的粘度上升问题。CN1733623提出采用亚磷酸酯类化合物和芳香族胺类化合物等物质,做为乙烯装置裂解气压缩机的阻垢剂,克服阻垢剂成本高、粘度大的缺陷。

[0004] 但是上述阻垢剂都不是针对乙烯装置汽油汽提塔系统而发明的。若将其用于汽油汽提塔系统,会产生阻垢效果不佳、适应性不强等缺陷;而CN101838544虽然是针对乙烯装置汽油汽提塔而发明的,能够阻止汽油汽提塔内不饱和化合物的聚合结垢,延长装置运行周期,但是由于其中的剥离剂成分为含磷化合物,其会进入水系统,会随污水排放而对水系统造成负面的影响,例如会使水体富营养化,加速水体沼泽化和陆地化进程等。因此,研发阻垢效果好、适应性强以及环保型的、适用于乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂是亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于克服了将现有技术中的阻垢剂应用于乙烯装置汽油汽提塔系统时,会产生阻垢效果不佳、适应性不强、易对装置产生负面作用等问题,以及应用于乙烯装置汽油汽提塔的阻垢剂中含有含磷化合物,进入水系统后会使得水体富营养化、加速水体沼泽化和陆地化进程等环境方面的缺陷,提供了一种乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂及其制备方法、使用方法。本发明制备的阻垢剂,具有良好的阻垢效果,适应性强,尤其适用于乙烯装置汽油汽提塔系统,在延长乙烯装置汽油汽提塔运行的周期的同时,该阻垢剂当中的剥离剂不含磷化物,对环境友好,绿色环保且不易对水系造成负面影响,符合行业内对助剂开发时的高效多功能、低毒无公害的要求。

[0006] 本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

[0007] 本发明提供了一种乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其包括下述组分:抗氧剂10-25%,阻聚剂5-20%,剥离剂15-30%和烃类溶剂25-70%,所述的抗氧剂为酚类抗氧剂,所述的阻聚剂为羟胺类阻聚剂,所述的剥离剂为脂肪醇聚氧丙烯醚类物质;其中,所述的百分比分别为各组分相对于所述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的质量百分比。

[0008] 本发明针对乙烯装置汽油汽提塔筛选出抗氧剂、阻聚剂和剥离剂之间的最佳质量配比,从而使这三种物质之间产生协同效果,实现对乙烯装置汽油汽提塔良好的阻垢效果。本发明的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂具有抗氧、阻聚和除垢多种作用,其整体阻垢性能大大提高。

[0009] 较佳地,所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其由下述组分组成:所述抗氧剂10-25%,所述阻聚剂5-20%,所述剥离剂15-30%和所述烃类溶剂25-70%;其中,所述的百分比分别为各组分相对于所述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的质量百分比。

[0010] 较佳地,所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其包括下述组分:所述抗氧剂15-25%,所述阻聚剂15-20%,所述剥离剂15-25%和所述烃类溶剂40-45%;其中,所述的百分比分别为各组分相对于所述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的质量百分比。

[0011] 本发明中,所述的酚类抗氧剂可选用本领域常规使用的各类酚类抗氧剂,较佳的为2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基苯酚,2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚,2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,2,6-二叔丁基-4-正丁基酚,2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚,2,6-二环戊基-4-甲基苯酚和邻叔丁基苯酚中的一种或多种。

[0012] 本发明中,所述的羟胺类阻聚剂可选用本领域中常规使用的各类羟胺类阻聚剂,较佳的为羟胺、乙基羟胺、N,N'-二乙基羟胺、异丙基羟胺、N,N'-二异丙基羟胺和N,N'-二丁基羟胺中的一种或多种。

[0013] 本发明中,所述的脂肪醇聚氧丙烯醚类物质的聚合度较佳地为10-15。

[0014] 本发明中,所述的脂肪醇聚氧丙烯醚类物质较佳地为十二醇聚氧丙烯醚和/或十三醇聚氧丙烯醚,更佳地为聚合度为10-15的十二醇聚氧丙烯醚和/或聚合度为10-15的十三醇聚氧丙烯醚。

[0015] 本发明中,所述的烃类溶剂可选用本领域常规使用的各类烃类溶剂,利于溶解进料中的苯乙烯、二烯烃等结垢物质,较佳的为煤油、柴油、抽余油和200#溶剂油中的一种或多种。

[0016] 本发明所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂中还可含有本领域阻垢剂中常规添加的各种其它添加剂,只要其不显著影响本发明阻垢剂的阻垢效果。

[0017] 本发明还提供了一种上述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的制备方法,其可采用本领域常规的阻垢剂的制备方法制得,较佳地方法是将所述阻聚剂、所述抗氧剂、所述剥离剂和所述烃类溶剂混合后加热,混合均匀后冷却至20-30℃,过滤即得。

[0018] 其中,所述的加热的温度较佳的为40-45℃。

[0019] 本发明还提供了一种所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的使用方法,其将所述的乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂与汽油汽提塔进料混合后加入乙烯装置汽油汽提塔即可,其中,所述乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂的加入质量较佳地为汽油汽提塔进料量的10-1000μg/g,更佳的为20-100μg/g。

[0020] 本发明中,上述优选条件在符合本领域常识的基础上可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0021] 本发明的原料和试剂均市售可得。

[0022] 本发明的积极进步效果在于:本发明提供了一种乙烯装置汽油汽提塔阻垢剂,其相对于现有的阻垢剂具有更加显著的阻垢效果,适应性强,特别适用于乙烯装置汽油汽提

塔,并且能够延长乙烯装置汽油气提塔运行周期。最为重要的是,该阻垢剂中不含有磷化物,对环境友好,绿色环保,且不易对水系造成负面影响,符合行业内对助剂开发时的高效多功能、低毒无公害的要求。

具体实施方式

[0023] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0024] 阻垢剂的阻垢性能评价方法根据传热学原理得出。在传热学原理中,采用一根热管,让进料在热管内连续流动,起始时,由于进料尚未在热管结垢,此时总传热热阻只是热管管壁传热热阻;随着运行时间的加长,不断有垢物在热管表面上沉积,形成了垢物层,阻止了热量的传递,此时传热总热阻为管壁热阻和垢物热阻之和。

[0025] 如果保持进料组成、流速和入口温度恒定,随着垢物在热管内壁上形成,进料出口温度就下降,添加阻垢剂后就会减少垢物的生成,从而使进料出口温度下降幅度减少。不同的阻垢剂的阻垢效果不同,因而进料出口温度也各不相同,显然阻垢剂效果好的进料出口温度高;反之,则进料出口温度就低,从而达到了评价阻垢剂性能优劣的目的。

[0026] 本发明的评价装置的工作方法为:试验时用计量泵将乙烯装置取回的进料输入热管,用加电热丝加热热管,并控制加热温度,保持热管外壁温度恒定。进料入口温度由热电偶测定。进料流出热管后不回用。

[0027] 阻垢剂阻垢效果可以用阻垢率A来表示:

$$[0028] \quad \text{阻垢率}(A) = \frac{(T_{\text{外}} - T_{\text{出}}) - (T_{\text{外}} - T_{\text{t}})}{(T_{\text{外}} - T_{\text{出}})} \times 100\% = \frac{T_{\text{t}} - T_{\text{出}}}{T_{\text{外}} - T_{\text{出}}} \times 100\% \quad \text{式(1)}$$

[0029] 式中: T_{0t} 为空白实验(不加阻垢剂)时进行t小时的进料出口的温度, T_t 为加阻垢剂的试验进行t小时的进料出口的温度, $T_{\text{外}}$ 为热管外壁温度。

[0030] 下述实施例中除另有说明的以外,所述的百分比皆为相对于阻垢剂的质量百分比。

[0031] 实施例1-8

[0032] 阻垢剂的配方及其对应的阻垢率见表1。

[0033] 阻垢剂的制备方法为:按表1的配方将阻聚剂、抗氧剂、剥离剂和烃类溶剂置于容器中,加热至45℃,充分搅拌,然后冷却至25℃,过滤即得。

[0034] 阻垢剂的使用方法:将阻垢剂添加到汽油汽提塔进料中,添加量是汽油汽提塔进料量的100μg/g。

[0035] 阻垢率试验参数:进料入口温度为60℃,热管外壁温度80℃,进料流量100ml/min,试验时间10小时。

[0036] 表1

[0037]

实施 例	阻聚剂		抗氧化剂		剥离剂		溶剂		阻垢 率%
	组成	含量 %	组成	含量 %	组成	含量 %	组成	含量 %	
1	羟胺	5	2,6-二叔丁基 对甲酚	10	十二醇聚氧 丙烯醚(n=10)	30	200#溶 剂油	55	83.7
2	羟胺	5	2,6-二叔丁基 对甲酚	15	十三醇聚氧 丙烯醚(n=15)	25	200#溶 剂油	55	82.2
3	羟胺	10	2,6-二叔丁基 -4-异丁基苯酚	20	十二醇聚氧 丙烯醚(n=10)	20	200#溶 剂油	50	86.3
4	羟胺	10	2,6-二叔丁基 -4-异丁基苯酚	25	十三醇聚氧 丙烯醚(n=15)	15	200#溶 剂油	50	84.8
5	N,N'-二 异丙基羟 胺	15	2,6-二叔丁基 对甲酚	10	十二醇聚氧 丙烯醚(n=10)	30	200#溶 剂油	45	89.0
6	N,N'-二 异丙基羟 胺	15	2,6-二叔丁基 对甲酚	15	十三醇聚氧 丙烯醚(n=15)	25	200#溶 剂油	45	91.5
7	N,N'-二 异丙基羟 胺	20	2,6-二叔丁基 -4-异丁基苯酚	20	十二醇聚氧 丙烯醚(n=10)	20	200#溶 剂油	40	94.6

[0038]

	胺								
8	N,N'-二 异丙基羟 胺	20	2,6-二叔丁基 -4-异丁基苯酚	25	十三醇聚氧 丙烯醚(n=15)	15	200#溶 剂油	40	93.1

[0039] 由表1可见,当阻垢剂当中的阻聚剂、抗氧化剂和剥离剂在本发明的范围内发挥协同作用时,就能较好地实现阻垢效果,其中,实施例6-8的阻垢率高达90%以上,适用于工业应用,可有效地延长乙烯装置汽油汽提塔的运行周期。

[0040] 实施例9-12

[0041] 阻垢剂的配方见表2。

[0042] 阻垢剂的制备方法为:按表2的配方将阻聚剂、抗氧化剂、剥离剂和烃类溶剂置于容器中,加热至40℃,充分搅拌,然后冷却至20℃,过滤即得。

[0043] 阻垢剂的使用方法:将阻垢剂添加到汽油汽提塔进料中,添加量是汽油汽提塔进料量的100μg/g。

[0044] 阻垢率试验参数:进料入口温度为60℃,热管外壁温度80℃,进料流量100ml/min,试验时间10小时。

[0045] 实施例13-16

[0046] 汽油汽提塔阻垢剂配方一起对应的阻垢率见表2。

[0047] 阻垢剂的制备方法为:按表2的配方将阻聚剂、抗氧化剂、剥离剂和烃类溶剂置于容器中,加热至45℃,充分搅拌,然后冷却至30℃,过滤即得。

[0048] 阻垢剂的使用方法:将阻垢剂添加到汽油汽提塔进料中,添加量是汽油汽提塔进

料量的100 $\mu\text{g/g}$ 。

[0049] 阻垢率试验参数:进料入口温度为60 $^{\circ}\text{C}$,热管外壁温度80 $^{\circ}\text{C}$,进料流量100ml/min,试验时间10小时。

[0050] 表2

实施 例	阻聚剂		抗氧剂		剥离剂		溶剂		阻垢 率%
	组成	含量 %	组成	含量 %	组成	含量 %	组成	含量 %	
[0051] 9	羟胺	5	2,6-二叔丁基 对甲酚	10	十二醇聚氧 丙烯醚(n=10)	30	煤油	55	81.9
10	乙基羟胺	5	2,6-二叔丁基 苯酚	15	十三醇聚氧 丙烯醚(n=15)	25	柴油	55	82.6
11	N,N'-二乙 基羟胺	10	2-叔丁基-4, 6-二甲基苯 酚	20	十二醇聚氧 丙烯醚(n=15)	20	抽余油	50	88.5
12	异丙基羟 胺	10	2,6-二叔丁基 -4-乙基苯酚	25	十三醇聚氧 丙烯醚(n=10)	15	200#溶 剂油	50	86.7
[0052] 13	N,N'-二异 丙基羟胺	15	2,6-二叔丁基 -4-正丁基酚	10	十二醇聚氧 丙烯醚(n=10)	30	200#溶 剂油	45	87.2
14	N,N'-二丁 基羟胺	15	2,6-二叔丁基 -4-异丁基苯 酚	15	十二醇聚氧 丙烯醚(n=15)	25	抽余油	45	92.2
15	N,N'-二异 丙基羟胺	20	2,6-二环戊基 -4-甲基苯酚	20	十三醇聚氧 丙烯醚(n=15)	20	柴油	40	92.8
16	N,N'-二丁 基羟胺	20	邻叔丁基苯 酚	25	十三醇聚氧 丙烯醚(n=10)	15	煤油	40	91.5

[0053] 上述实施例9-16中的阻垢剂的阻垢率均达到80%以上。

[0054] 实施例17-19

[0055] 阻垢剂的配方及其对应的阻垢率见表3。

[0056] 阻垢剂的制备方法为:按表3的配方将阻聚剂、抗氧剂、剥离剂和烃类溶剂置于容器中,加热至45 $^{\circ}\text{C}$,充分搅拌,然后冷却至30 $^{\circ}\text{C}$,过滤即得。

[0057] 阻垢剂的使用方法:将阻垢剂添加到汽油汽提塔进料中,添加量分别是汽油汽提塔进料量的10 $\mu\text{g/g}$ 、100 $\mu\text{g/g}$ 和1000 $\mu\text{g/g}$ 。

[0058] 阻垢率试验参数:进料入口温度为60 $^{\circ}\text{C}$,热管外壁温度80 $^{\circ}\text{C}$,进料流量100ml/min,试验时间10小时。

[0059] 对比例1-3

[0060] 阻垢剂的配方及其对应的阻垢率见表3。

[0061] 阻垢剂的制备方法按专利CN101838544A。

[0062] 阻垢剂的使用方法:将阻垢剂添加到汽油汽提塔进料中,添加量分别是汽油汽提塔进料量的10 $\mu\text{g/g}$ 、100 $\mu\text{g/g}$ 和1000 $\mu\text{g/g}$ 。

[0063] 阻垢率试验参数:进料入口温度为60 $^{\circ}\text{C}$,热管外壁温度80 $^{\circ}\text{C}$,进料流量100ml/min,

试验时间10小时。

[0064] 表3

[0065]

序号	阻聚剂		抗氧化剂		剥离剂		溶剂		添加 量 μg/g	阻垢 率%
	组成	含量 %	组成	含量 %	组成	含量 %	组成	含量 %		
对比例 1	N,N'-二乙 基羟胺	20	2,6-二叔丁基 -4-正丁基酚	10	磷酸三乙酯	25	抽余油	45	10	56.8
对比例 2	异丙基羟 胺	15	2,6-二叔丁基 -4-异丁基苯酚	15	亚磷酸二丁 酯	30	抽余油	40	100	87.6
对比例 3	N,N'-二异 丙基羟胺	20	2,6-二环戊基 -4-甲基苯酚	15	磷酸二异辛 酯	25	抽余油	40	1000	92.4
实施例 17	N,N'-二乙 基羟胺	20	2,6-二叔丁基 -4-正丁基酚	10	十三醇聚氧 丙烯醚 (n=10)	25	抽余油	45	10	61.3
实施例 18	异丙基羟 胺	15	2,6-二叔丁基 -4-异丁基苯酚	15	十二醇聚氧 丙烯醚 (n=15)	30	抽余油	40	100	90.7
实施例 19	N,N'-二异 丙基羟胺	20	2,6-二环戊基 -4-甲基苯酚	15	十二醇聚氧 丙烯醚 (n=10)	25	抽余油	40	1000	94.9

[0066] 由表3可知,与对比实施例1-3比较可知,本发明的阻垢剂具有显著的阻垢效果,适应性强,特别适用于乙烯装置汽油汽提塔,并且能够延长乙烯装置汽油气提塔运行周期。最为重要的是,本发明的阻垢剂的配方中不含有磷化合物,对环境友好,绿色环保,且不易对水系造成负面影响,符合行业内对助剂开发时的高效多功能、低毒无公害的要求。

[0067] 按本发明的配方生产的产品已在乙烯工业装置考核,证明其能够延长汽油汽提塔运行周期。