



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575353 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201080046983. 2

C23C 28/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 30

C23C 26/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/582, 996 2009. 10. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/050818 2010. 09. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/049724 EN 2011. 04. 28

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 R·萨普 C·鲁瑟尔 S·克洛泽

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 江磊

(51) Int. Cl.

C23C 22/07 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3977912 A, 1976. 08. 31,

US 5855695 A, 1999. 01. 05,

US 4582543 A, 1986. 04. 15,

US 4024050 A, 1977. 05. 17,

审查员 汤庆新

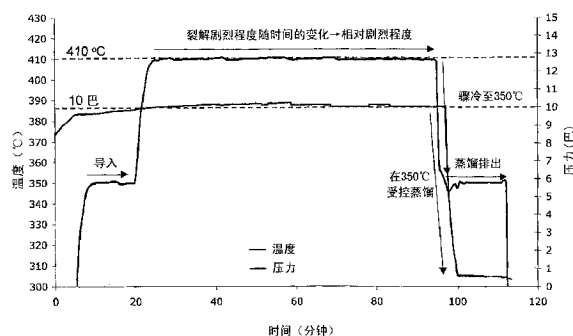
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

用来减少积垢的表面钝化技术

(57) 摘要

本发明提供了用来控制石油加工设备上污垢沉积物形成的方法和设备。本发明包括第一混合物,所述第一混合物包含酸式磷酸酯。在高温条件下,将所述第一混合物施涂在石油加工设备的表面上。然后也在高温条件下,施涂包含金属盐的第二混合物。结果足以提供能够防止石油加工设备上污垢沉积物形成的有效涂层。所述第二混合物与所述涂层中的任何多磷酸盐/酯反应,以防止石油加工设备内的石油材料的任何污染。



1. 一种用来使石油加工设备的表面钝化的方法,所述方法包括以下步骤:
在至少 100℃的温度下,将第一混合物施涂于所述表面,
在施涂第一混合物之后,在至少 100℃的温度下,施涂第二混合物,
其中,所述第一混合物包含酸式磷酸酯,所述酸式磷酸酯形成复合多磷酸盐 / 酯层,所述第二混合物包含金属盐;
所述金属盐选自羧酸盐、磺酸盐和它们的任意组合并且所述金属盐包括选自下组的金属:锆、钛、钒、铬、铌、钼、钨、钽、钨和它们的任意组合。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一混合物还包含载体油。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述金属盐是选自下组的羧酸盐:辛酸锆、辛酸钛、辛酸钒、辛酸铬、辛酸铌、辛酸钼、辛酸钨、辛酸钽、辛酸钨和它们的任意组合。
4. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括交替地施涂额外量的所述第一和第二混合物中的至少一种的步骤。
5. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括以下步骤:进行石油材料工艺一段持续时间,所述持续时间比在存在所述钝化表面的情况下由石油材料工艺产生污垢的诱导时间短。
6. 一种用来使石油加工设备的表面钝化的方法,所述方法包括以下步骤:
对所述表面施加磷酸酯处理,
通过使得多磷酸盐 / 酯与金属盐反应,减少所述表面上多磷酸盐 / 酯的存在;
所述金属盐选自羧酸盐、磺酸盐和它们的任意组合并且所述金属盐包括选自下组的金属:锆、钛、钒、铬、铌、钼、钨、钽、钨和它们的任意组合。

用来减少积垢的表面钝化技术

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 无

[0003] 关于联邦资助开发研究的声明

[0004] 无。

[0005] 发明背景

[0006] 本发明涉及物质组合物,以及使用所述组合物对各种工业工艺设备钝化的方法,具体来说,本发明涉及某些组合物,发现这些组合物可以特别有效地减少石油工艺设备中污垢的沉积。

[0007] 钝化是在一起使用两种材料之前,使其中的一种材料相对于另一种材料“呈惰性”(非活性)的方法。在以下文献中描述了钝化的一些例子:美国专利第 4,024,050 号,美国专利第 3,522,093 号,美国专利第 6,228,253 号,ASTM A-967 和 ASTM A-380。在石油工艺设备领域中,一种常规的钝化设备的方法是磷酸盐/酯钝化。磷酸盐/酯钝化包括在设备表面涂布一层磷酸盐/酯,所述磷酸盐/酯能够阻止石油材料和设备壁之间的反应。两种已知的磷酸盐/酯钝化方法是胺中和磷酸酯处理,以及酸式磷酸酯处理,如以下文献所述的那些:用于中性介质的含磷酸盐/酯抑制剂的比较特性 (Comparative characteristics of phosphate-containing inhibitors for neutral media),VF Sorochenko 等著,Politekh. Inst.,基辅,乌克兰,Neftepererabotka i Neftekhimiya(基辅)(1993),第 44 卷,第 82-89 页,出版公司:Naukova Dumka;以及物流分析,故障分析和实验室测试显示硫化氢和基于磷的抑制剂的效果 (Stream analysis, failure analysis and laboratory tests show effect of hydrogen sulfide and phosphorous-based inhibitors),Babaian-Kibala 等著,Fuel Reformulation(1994),第 4(1) 卷,第 43-48 页。但是这两种方法都会产生磷酸铁涂层,都存在缺点。所述胺中和的磷酸酯处理会产生薄膜,不幸的是,此种薄膜会很快劣化。所述酸式磷酸酯处理会形成活性多磷酸盐/酯涂层,该涂层与石油材料中的钠和钙阳离子反应,会促进不希望有的积炭形成。

[0008] 因此,很明显人们需要和应用改进的方法,使用于加工石油材料的工业工艺设备钝化。除非明确说明,此部分所述的内容并不表示申请人承认本文中引用的任何专利、出版物或其它信息是本发明的“现有技术”。此外,此部分不应解释为已作了检索或不存在 37C. F. R. §. 1.56(a) 规定的其它相关信息。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明的至少一个实施方式涉及用来使石油加工设备的表面钝化的方法。所述方法包括以下步骤:在至少 100℃ 的温度下对所述表面施涂第一混合物,在施涂第一混合物之后,在至少 100℃ 的温度下施涂第二混合物。所述第一混合物包含酸式磷酸酯,所述酸式磷酸酯形成复合多磷酸铁层 (complex iron polyphosphate layer)。所述第二混合物包含金属盐。这两种混合物的施涂都需要惰性载体油。所述金属盐可以选自羧酸盐、磺酸盐以及它们的任意组合。所述金属盐可以选自辛酸锆、辛酸钛、辛酸钒、辛酸铬、辛酸铌、辛酸钼、辛酸钨、辛酸钽、辛酸钨以及它们的任意组合。所述金属盐可以包括选自下组的金属:锆、钛、

钒、铬、铌、钼、钨和它们的任意组合。所述方法还可以包括交替地施涂额外量的所述第一和第二混合物中的至少一种的步骤。所述方法还可以包括以下步骤：进行石油材料加工一段持续时间，所述持续时间比在存在钝化表面的情况下由石油材料工艺产生污垢的诱导时间短。

[0011] 本发明的至少一个实施方式涉及一种使石油加工设备的表面钝化的方法，所述方法包括以下步骤：对所述表面施加磷酸酯处理，通过使得多磷酸盐 / 酯与金属盐反应，减少表面上多磷酸盐 / 酯的存在。

附图说明

[0012] 以下将具体参照附图对本发明进行详细描述，附图中：

[0013] 图 1 是显示用来计算本发明方法和设备中采用的反应剧烈程度的因子的曲线图。

[0014] 图 2 是显示在本发明方法和设备中采用的各种反应剧烈程度条件下发生的污垢的曲线图。

[0015] 图 3 是显示本发明方法和设备以及现有技术方法造成的污垢减少程度的柱状图。

[0016] 图 4A 和 4B 是显示本发明方法和设备以及现有技术方法造成的污垢减少程度的柱状图。

[0017] 图 5 是显示在本发明方法和设备以及现有技术方法中采用的各种反应剧烈程度条件下发生的积垢的曲线图。

具体实施方式

[0018] 对于于本申请来说，定义了以下这些术语：

[0019] “污垢”表示在制造和 / 或者化学工艺的操作过程中积累在设备上的材料沉淀物，这种沉淀物是不希望有的，还可能会不利于工艺的成本和 / 或者效率，包括但不限于沥青质和焦炭。

[0020] “钝化”表示对两种材料中的至少一种进行清洁和 / 或涂布，使得这两种材料相对于彼此活性显著降低，从而在将这两种材料一起使用的时候，防止这两种材料之间发生反应。

[0021] “石油材料”表示石油，包括残渣在内的石油馏分，和 / 或原油等。

[0022] “石油加工设备”表示用来对石油材料进行精炼、储存、运输、分馏或其他工艺的设备，包括但不限于燃烧加热器、热交换器、管子、管道、传热容器、工艺容器和罐子。

[0023] “石油材料工艺”表示对石油材料进行的工业工艺，包括但不限于精炼、储存、运输、分馏或者其他对石油材料进行的工业作用。

[0024] 在上述定义或者本申请中其它地方给出的定义与通常使用的、字典中的或者纳入本申请作为参考的资料中所述的含义（显义或隐义）不一致的情况下，应理解本申请特别是权利要求中的术语应根据本申请中的定义来解释，而不是根据常用的定义、字典上的定义或者作为参考纳入的文献定义来解释。

[0025] 在至少一个实施方式中，提供通过对石油加工设备的表面涂布改性的金属磷酸盐涂层而使其钝化的工艺。所述改性的金属磷酸盐涂层防止由于沉积焦炭、沥青质或其他污垢造成积垢。通过两步法制造所述改性的金属磷酸盐涂层。在钝化工艺的第一部分中，在

高温下用第一混合物对石油加工设备的表面进行处理。所述第一混合物包含在载体油中稀释的酸式磷酸酯,该酸式磷酸酯与金属加工壁表面形成复合层,该复合层包括多磷酸铁类。该复合层覆盖设备表面。在第一步完成之后,施涂第二混合物。

[0026] 在施涂第一混合物之后,在高温下用第二混合物对石油加工设备的表面进行处理。所述第二混合物包含在载体油中稀释的金属盐。在至少一个实施方式中,所述金属盐是选自下组的一种:羧酸盐,磺酸盐及其任意组合。当所述盐中的金属与所述多磷酸盐/酯反应的时候,形成金属磷酸盐涂层。可以重复地交替施涂所述第一混合物和第二混合物,从而使得金属涂层的厚度增大到所需的水平。在至少一个实施方式中,所述第二混合物包含选自下组的金属羧酸盐:辛酸锆、辛酸钛、辛酸钒、辛酸铬、辛酸铌、辛酸钼、辛酸钨、辛酸钽、辛酸钨以及它们的任意组合。在至少一个实施方式中,所述高温至少为 250℃。

[0027] 在至少一个实施方式中,制得的金属磷酸盐涂层同时包含金属磷酸盐和金属氧化物。不希望被理论所限制,认为第一步制得多磷酸盐/酯,然后多磷酸盐/酯在第二步中进一步反应。施加的金属盐同时形成金属磷酸盐和金属氧化物,显著减少了能够与石油材料中的阳离子反应的多磷酸盐/酯的量。由此制得厚度很厚而且不会污染石油材料的涂层。

[0028] 所述改性的金属磷酸盐涂层给石油加工设备带来很多的优点。通过减少设备壁和石油材料之间的相互作用,显著减少了腐蚀和污染。另外,污垢不会牢固附着在涂层上,因此防止工艺流中形成障碍和堵塞。除了防止污垢累积以外,可以更有效地进行剥落过程和化学分散。

[0029] 实施例

[0030] 以下实施例描述本发明的实施方式和用途,除非权利要求中另有说明,以下实施例并不限制本发明。

[0031] 方法

[0032] 将大量金属丝网反应器插入件置于反应器内。这些金属插入件模拟工业石油加工设备的金属表面。所述插入件包括通过所述两步法施涂的改性的金属磷酸盐涂层。然后在反应器中进行热解反应来模拟工业石油加工设备中存在的环境。然后将所述插入件从反应器取出,并用增大极性的溶剂洗涤。然后测量(任何)硬质焦炭污垢沉积物的残余沉积物。

[0033] 因为设想了可采用本发明的各种环境,所以进行了对热解反应的剧烈程度进行量化的方法。通过使用阿伦尼乌斯定律进行所述量化,假设平均活化能和指前因子取自文献值。获得裂化温度(410℃)下各时间段(秒)的反应速率常数。用速率常数之和来衡量热解反应的剧烈程度,具体取决于特定反应的具体参数。

[0034] 图 1 是特定热解实验进行的温度和压力的图。反应采用稳定而且可以重现的条件,并且可以与特定的剧烈程度相关。因此可以获得污垢与剧烈程度的直接关系。图 2 显示特定热解反应的各种剧烈程度下发生的积垢的程度,剧烈程度从 1 到 30 来表示。

[0035] 数据:

[0036] 在剧烈程度 16 的条件下进行了大量磷酸盐/酯钝化技术。此种水平的剧烈程度足以获得确实的结果表象,但是又不剧烈到压倒磷酸盐/酯钝化。结果如图 3 所示。虽然现有技术的磷酸酯,例如胺中和的烷基磷酸酯和未中和的烷基磷酸酯都能够使得污垢沉积下降 30%,但是用包含金属盐的混合物进行第二步,使得污垢沉积的下降超过 30%。当金属盐包括 Ti 的时候,下降为 34%,当金属盐包括 Zr 的时候,下降为 45%。

[0037] 图 4A 显示在剧烈程度为 13 的条件下进行的磷酸盐 / 酯钝化技术。在此剧烈程度之下,使用 Zr 金属盐的本发明的两步钝化的效力相当于现有技术的酸式磷酸酯技术的两倍。图 4B 显示使用两步钝化技术,残余的表面沉积物减少得更加多。虽然在剧烈程度略低的情况下 (390℃, 40 分钟) 进行,但是与空白条件相比,表面沉积物减少 97%。

[0038] 图 5 显示在很多剧烈程度之下,将使用 Zr 金属盐和酸式磷酸酯技术的两步钝化技术与未处理的表面进行比较。数据揭示了两个发现。首先,无论在何种剧烈程度之下,本发明的两步技术的结果总是积垢较少。其次,本发明的两步技术延长污垢反应的诱导时间。因此,如果运行时间比延长的诱导时间短,在通过本发明的两步技术钝化的设备内进行的反应可以基本上不产生污垢。

[0039] 虽然本发明可以按照许多不同的方式来实施,但是附图显示和详述中描述了本发明的具体的优选实施方式。本说明书揭示的内容是本发明原理的示例,但是本发明不限于所述的具体实施方式。本文提到的所有的专利、专利申请、科学论文和其它的参考材料都全文参考结合入本文中。另外,本发明包括本文所述和本文结合的各种实施方式中的一部分或者全部的任何可能的组合。

[0040] 应理解,本文公开的所有范围和参数都包括其中包含的任何和全部的子范围,还包括端点之间的所有数字。例如,应认为,范围“1 到 10”表示包括最小值 1 和最大值 10 之间的任何和全部的子范围 (包括端值);也就是说,包括自等于或大于 1 (例如 1 到 6.1) 的最小值始,至等于或小于 10 的最大值终的所有子范围 (例如 2.3-9.4, 3-8, 4-7),最后还包括该范围内的各个数值 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 和 10。

[0041] 以上揭示的内容是说明性的,而不是完全的。本发明的描述会使本领域普通技术人员想到很多的变化和替代形式。所有这些替代和变化形式都包括在权利要求书范围之内,在权利要求书中,术语“包括”表示“包括,但不限于”。熟悉本领域的技术人员可以考虑到与本文所述的具体实施方式等同的其他等价形式,这些等价形式也包括在权利要求书范围之内。

[0042] 现在完成本发明优选实施方式和替代实施方式的描述。本领域技术人员可以考虑到与本文所述的具体实施方式等同的其他等价形式,这些等价形式也包括在所附权利要求书范围之内。

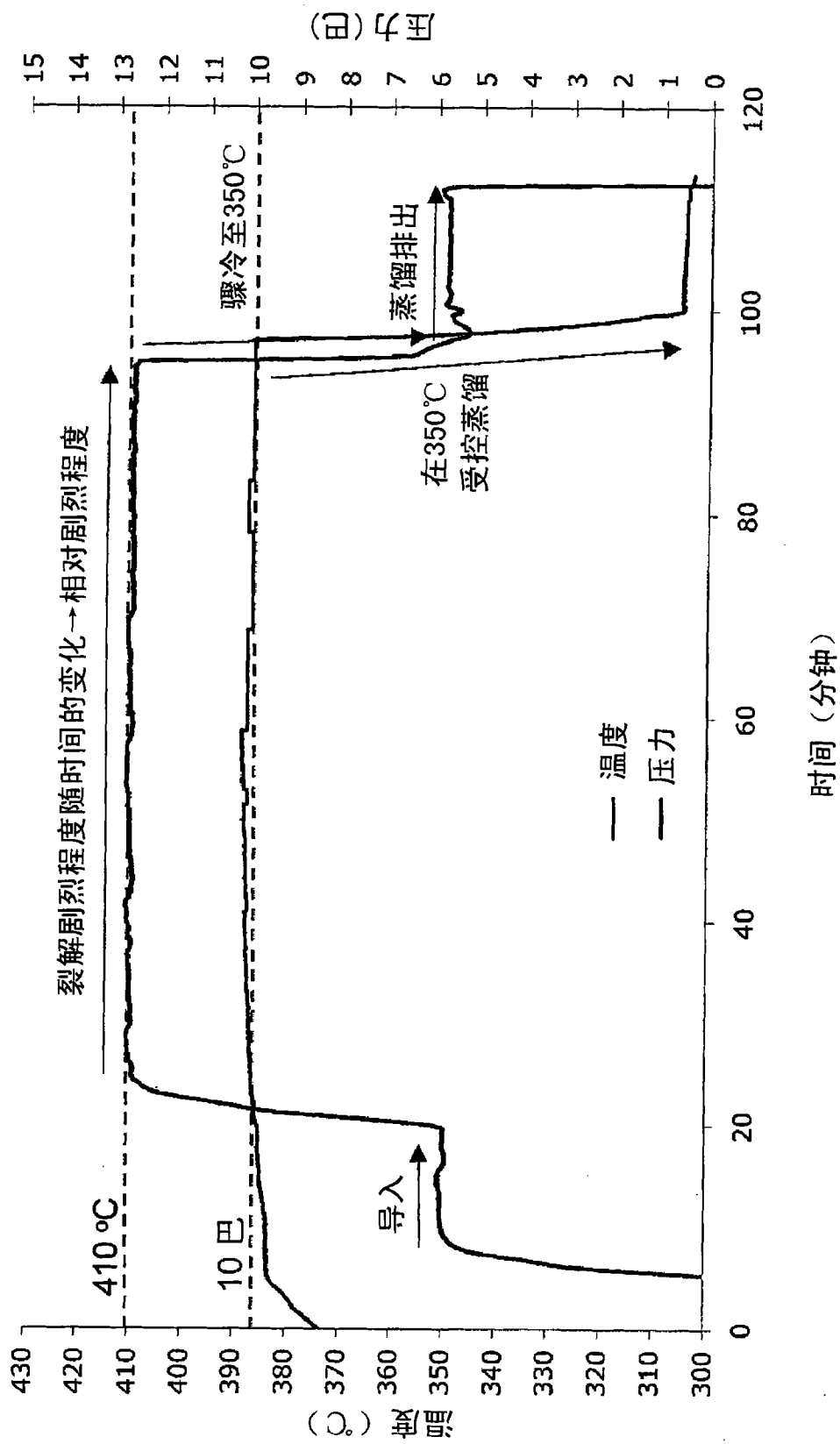


图 1

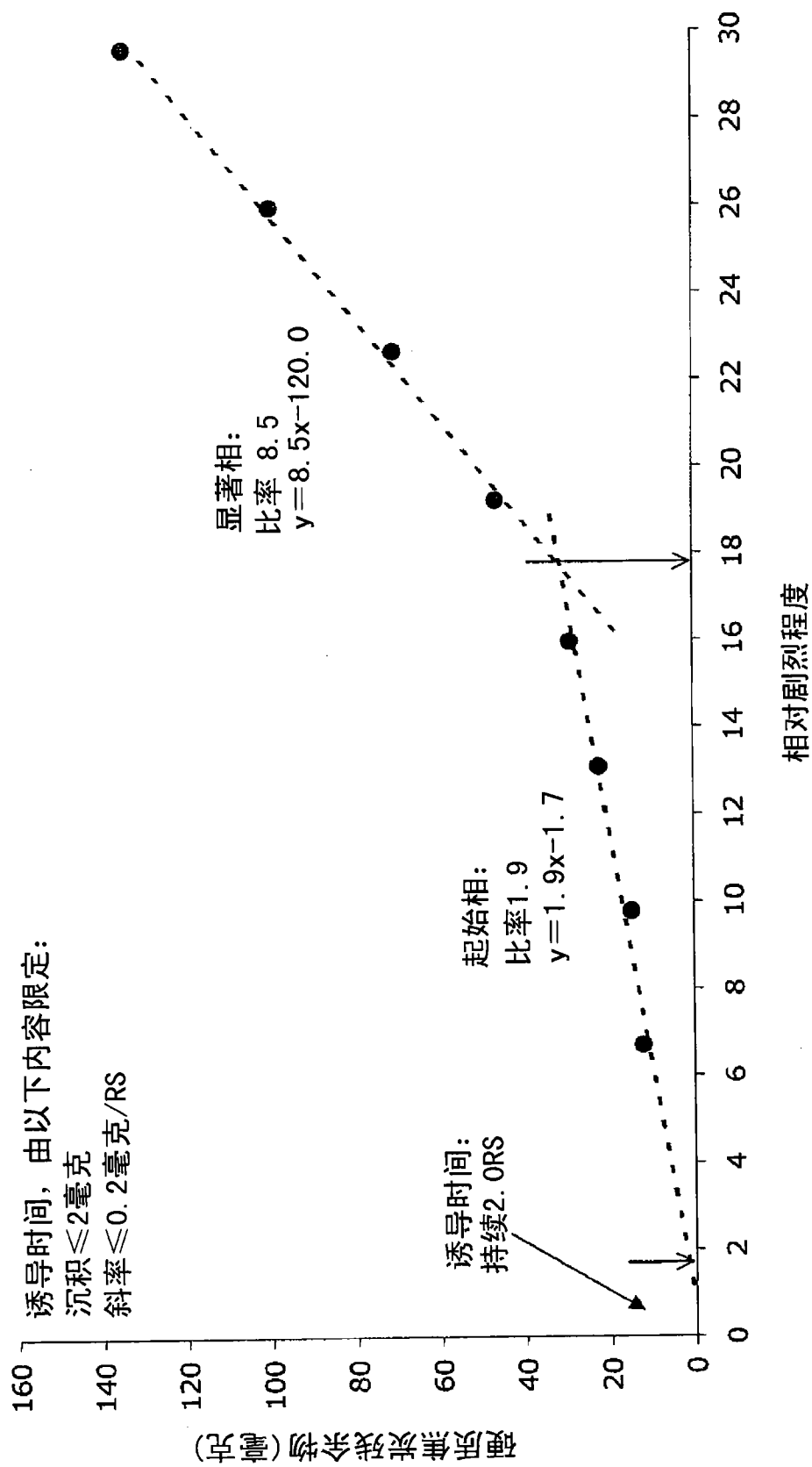


图 2

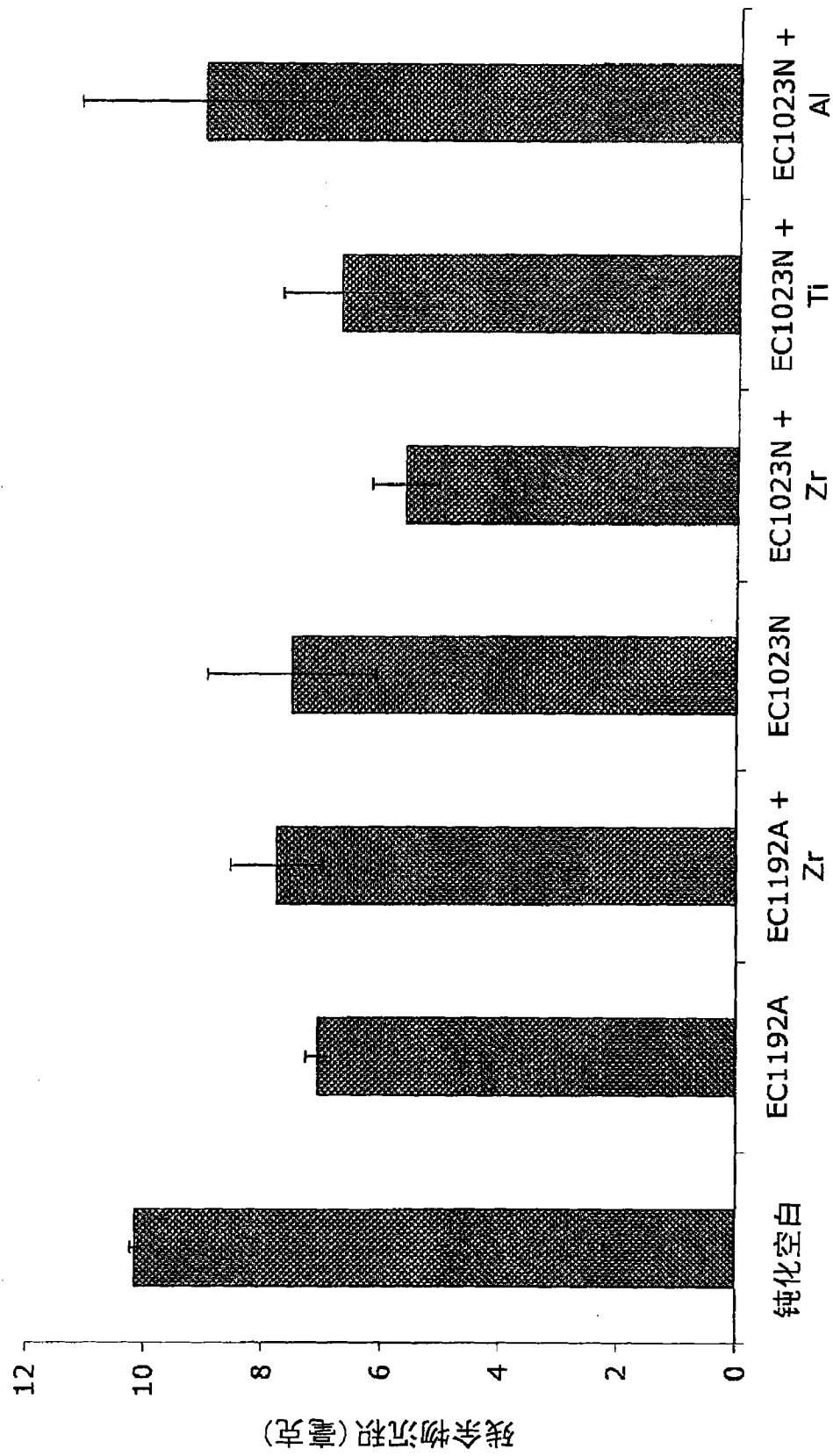


图 3

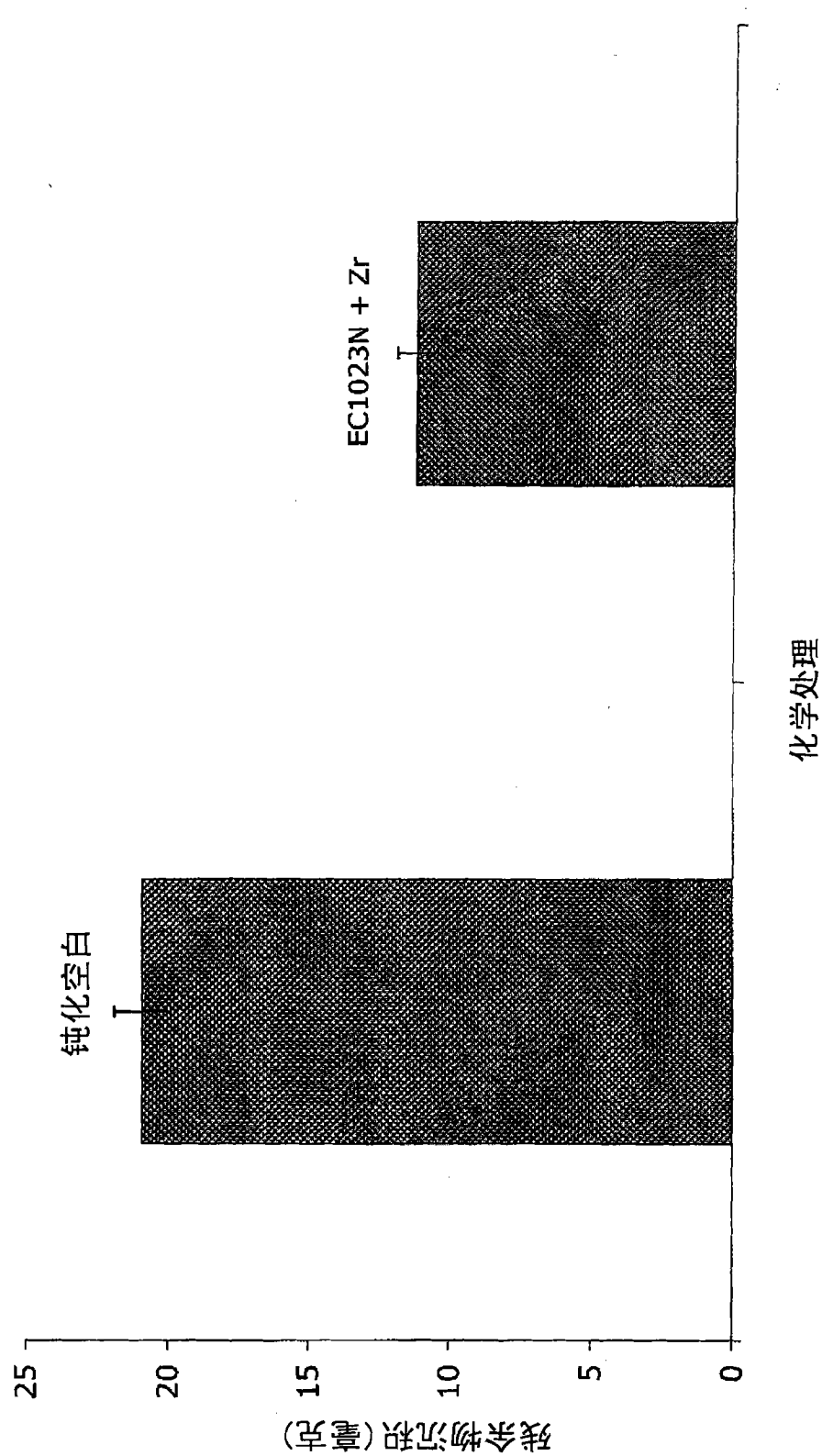


图 4A

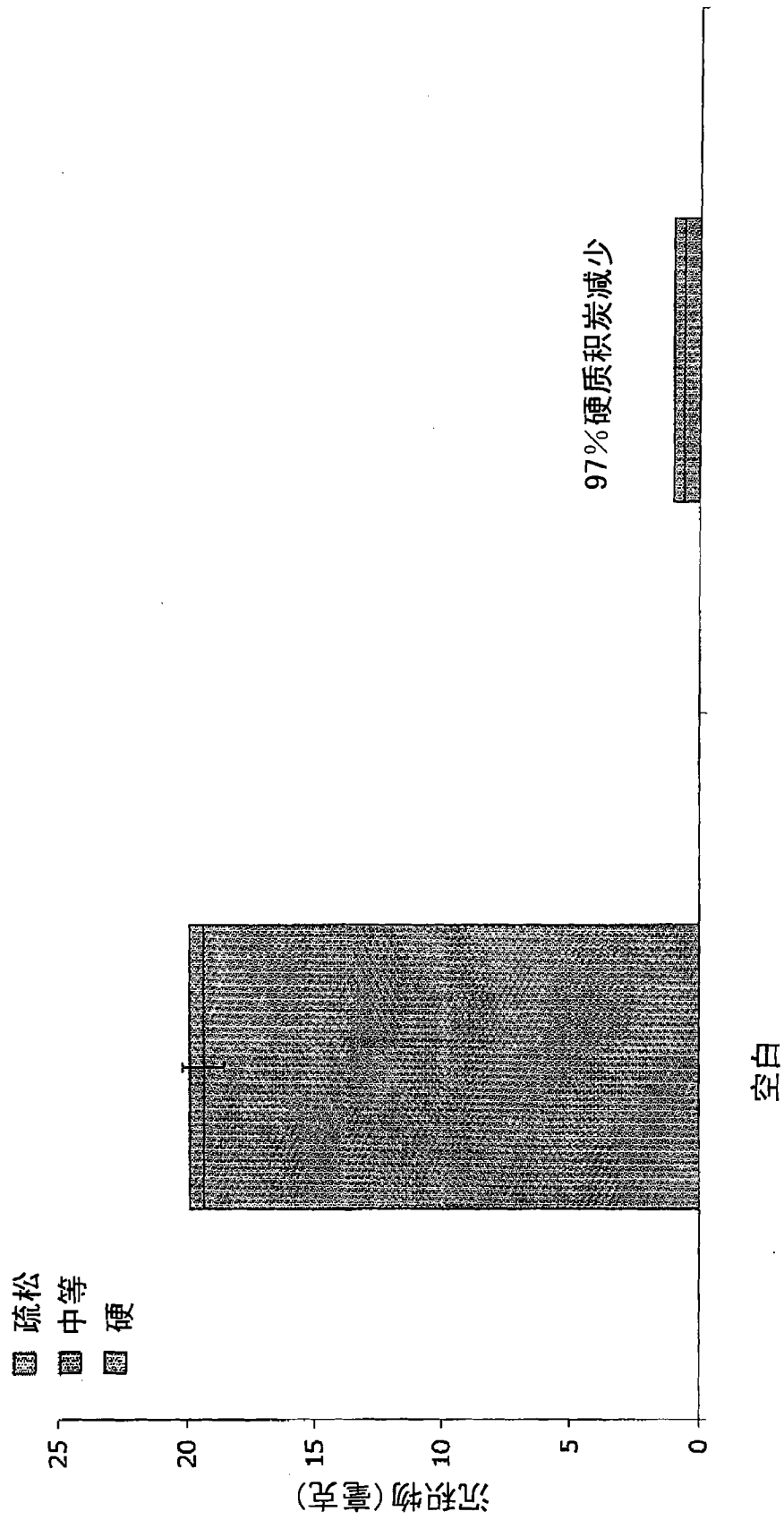


图 4B

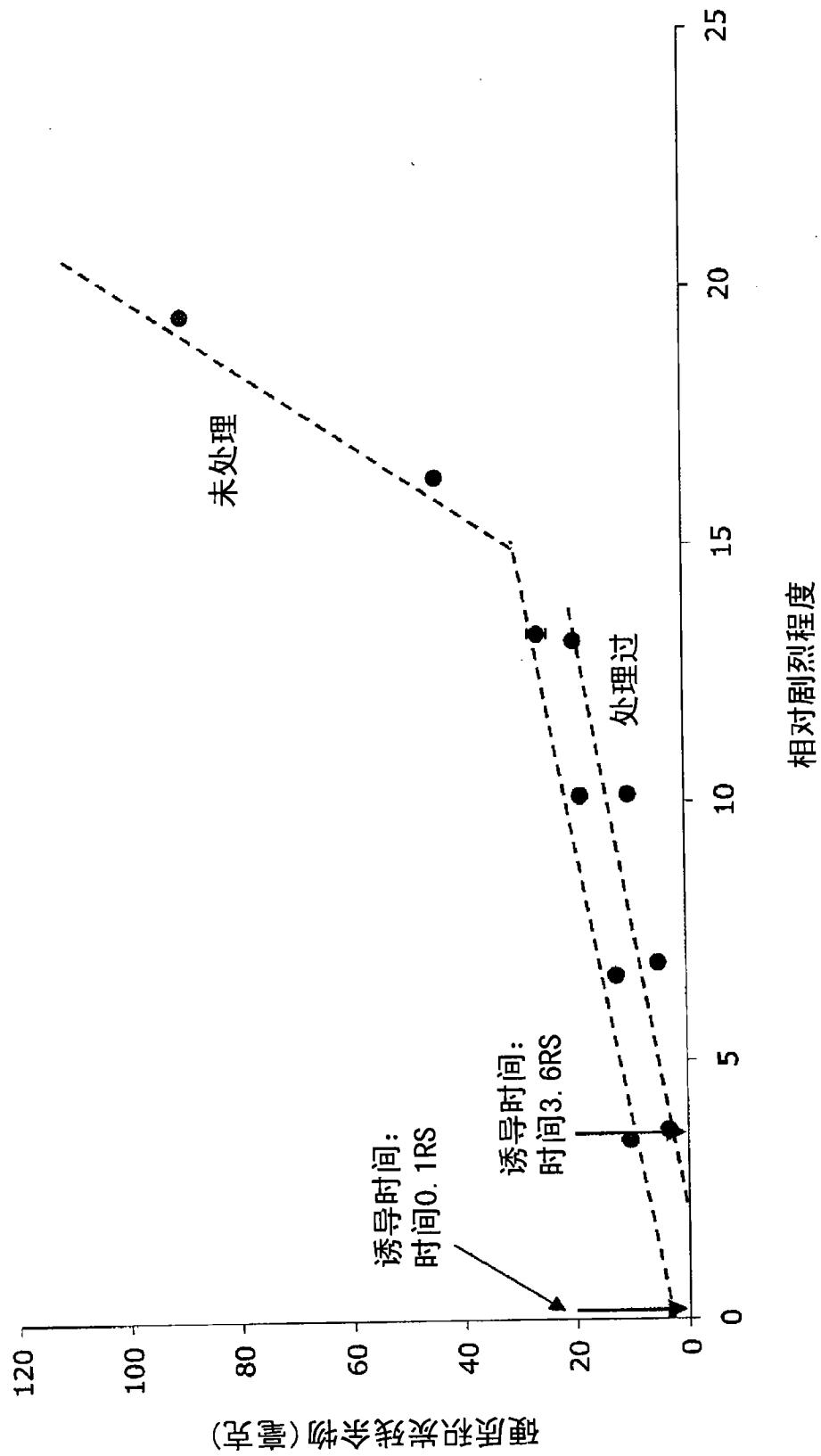


图 5