



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101646699 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 200880009427. 0

(22) 申请日 2008. 03. 26

(30) 优先权数据

11/691, 209 2007. 03. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 09. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/058169 2008. 03. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/118923 EN 2008. 10. 02

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯

(72) 发明人 艾伦·R·希里奈克

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 武晶晶 郑霞

(51) Int. Cl.

C08F 255/10(2006. 01)

C07C 17/386(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5110997 A, 1992. 05. 05, 说明书第 1 列第

5-13 行, 第 2 列第 57-68 行, 第 3 列第 1-3 行, 第 20-24 行, 第 5 列第 1-4 行, 第 7 列第 5-12 行, 第 15-24 行.

US 5110997 A, 1992. 05. 05, 说明书第 1 列第 5-13 行, 第 2 列第 57-68 行, 第 3 列第 1-3 行, 第 20-24 行, 第 5 列第 1-4 行, 第 7 列第 5-12 行, 第 15-24 行.

US 5433757 A, 1995. 07. 18, 说明书第 12 列第 27-33 行, 第 15 列第 20-64 行.

审查员 马骅

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

用于烃处理设备的改进的防污剂

(57) 摘要

一种使用取代的烯烃聚合物和包括取代的烯烃聚合物的组合物来防止烃处理设备尤其是二氯乙烷蒸馏单元结垢的方法, 该烯烃聚合物是通过使一种或多种具有约 300 到约 5, 000 的数均分子量的 C_2-C_{10} 单烯烃聚合物与 C_4-C_{10} 单不饱和二羧酸衍生物反应来制备的。

1. 一种在处理包含大于 0 重量百分比且小于或等于 20 重量百分比的二氯乙烷水平的烃流体的过程中防止与所述烃流体接触的烃处理设备结垢的方法,所述方法包括向所述烃流体中添加 10ppm 至 500ppm 的一种或多种取代的烯烃聚合物,所述取代的烯烃聚合物是通过使一种或多种具有 150 到 5,000 的数均分子量的 C_2-C_{10} 烯烃聚合物与一种或多种 C_4-C_{10} 单不饱和和二羧酸衍生物反应来制备的,

其中所述单不饱和和二羧酸衍生物选自富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、氯代马来酸、富马酸二甲酯、氯代马来酸酐组成的组,且其中所述 C_2-C_{10} 烯烃选自丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、辛烯-1 和苯乙烯组成的组;或者

其中所述单不饱和和二羧酸衍生物是琥珀酸酐且所述 C_2-C_{10} 烯烃是异丁烯。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述烃处理设备选自二氯乙烷蒸馏单元组成的组。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其中将所述取代的烯烃聚合物添加到至所述蒸馏单元的进料中。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述 C_2-C_{10} 烯烃聚合物与至少一摩尔当量的所述单不饱和和二羧酸衍生物反应。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其中所述 C_2-C_{10} 烯烃聚合物包括 C_2-C_5 单烯烃。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述 C_2-C_{10} 烯烃聚合物是聚异丁烯。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中所述 C_2-C_{10} 烯烃聚合物具有 200 到 3,000 的数均分子量。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述取代的烯烃聚合物是被琥珀酸酐基团取代的聚异丁烯。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述 C_2-C_{10} 烯烃聚合物具有 500 到 1,200 的数均分子量。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中将所述取代的烯烃聚合物配制在一种或多种有机溶剂中。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述溶剂是煤油。

用于烃处理设备的改进的防污剂

技术领域

[0001] 本发明涉及被单不饱和二羧酸衍生物取代的某些烯烃聚合物、包含这些聚合物的制剂以及这些聚合物用于防止烃处理设备尤其是二氯乙烷蒸馏单元结垢的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 在处理石油烃类和诸如石油中间产品以及石油化学产品和石油化学中间产品如气体、油和重整原料的原料、氯化烃和烯烃车间流体时,通常将烃加热到 50℃ 到 600℃ 的温度。烃流体暴露于这些高温可以导致在烃处理设备上形成结垢的沉积物。在许多处理中,沉积物减少了导管和容器的内径并妨碍了处理通过量、损害热传递并阻塞过滤网、阀和捕集器。在热交换系统的情形中,沉积物在可利用的表面上形成绝缘层,从而限制热传递并因为要清洁而必须经常停机。而且,这些沉积物降低了通过量,这当然会导致容量损失,且对成品的产量产生显著的影响。因此,这些沉积物已经在业内引起了相当大的关注。

[0004] 例如,在生产氯乙烯单体 (VCM) 中,乙烯、氧和 HCl 在氧氯化单元中进行反应,或者乙烯和氯在直接氯化单元中进行反应以产生二氯乙烷 (EDC),随后在裂解单元将二氯乙烷处理以形成 VCM。工厂通常包括从裂解单元中回收残余 EDC 的循环设施和用于纯化来自循环的、氧氯化的和直接氯化的 EDC 的纯化设施。

[0005] 严重的结垢发生在处理液态 EDC 的各种单元中。例如,在初级 EDC 回收单元中,结垢发生在蒸馏塔板和转移设施中,尤其是再沸器中。结垢在初级 EDC 回收单元、重馏分塔和真空蒸馏塔内的液相 EDC 中是特别严重的。仅仅在运行数月之后就因结垢而要求工厂停机并不罕见。

[0006] 结垢被认为是由于 EDC 流内不相容的高度氯化物和/或氧化的聚合物材料引起的。

[0007] 专利第 5,110,997 号公开了一种使用酰化胺、油溶性的烷基芳族磺酸镁 (magnesium alkyl aromatic sulfonate)、及其组合来防止用于制造二氯乙烷的设备结垢的方法,酰化胺是通过使被 C_4-C_{10} 单不饱和二羧酸衍生物取代的 C_2-C_{10} 单烯烃聚合物和碱性胺反应来制备的。

[0008] 发明概述

[0009] 在一个实施方案中,本发明是一种在处理烃流体的过程中防止与所述烃流体接触的烃处理设备结垢的方法,该方法包括向所述流体中添加有效防污量的一种或多种取代的烯烃聚合物,该烯烃聚合物是通过使一种或多种具有约 150 到约 5,000 的数均分子量的 C_2-C_{10} 烯烃聚合物与一种或多种 C_4-C_{10} 单不饱和二羧酸衍生物反应来制备的。

[0010] 在一个实施方案中,本发明是一种包括一种或多种有机溶剂和约 5 重量百分比到约 80 重量百分比的一种或多种取代的烯烃聚合物的组合物,该烯烃聚合物是通过使一种或多种具有约 150 到约 5,000 的数均分子量的 C_2-C_{10} 单烯烃聚合物与一种或多种 C_4-C_{10} 单不饱和二羧酸衍生物反应来制备的。

[0011] 在一个方面,本发明提供了一种在处理烃流体的过程中防止与所述烃流体接触的烃处理设备结垢的方法,所述方法包括向所述烃流体中添加有效防污量的一种或多种取代的烯烃聚合物,所述烯烃聚合物是通过使一种或多种具有 150 到 5,000 的数均分子量的

C₂-C₁₀烯烃聚合物与一种或多种 C₄-C₁₀单不饱和二羧酸衍生物反应来制备的。

[0012] 在本发明的方法中,所述烃处理设备可以选自由二氯乙烷蒸馏单元组成的组。

[0013] 在本发明的方法中,可将所述取代的烯烃聚合物添加到至所述蒸馏单元的进料中。

[0014] 在本发明的方法中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以与至少一摩尔当量的所述单不饱和二羧酸衍生物反应。

[0015] 在本发明的方法中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可包括 C₂-C₅单烯烃。

[0016] 在本发明的方法中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以是聚异丁烯

[0017] 在本发明的方法中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以具有 200 到 3,000 的数均分子量。其中所述取代的烯烃聚合物可以是琥珀酸酐基团取代的聚异丁烯。其中所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以具有 500 到 1,200 的数均分子量

[0018] 在本发明的方法中,可将所述取代的烯烃聚合物配制在一种或多种有机溶剂中。其中所述溶剂可以是煤油。

[0019] 在另一个方面,本发明提供了一种组合物,所述组合物包括一种或多种有机溶剂和 5 至 80 重量百分比的一种或多种取代的烯烃聚合物,所述烯烃聚合物是通过将一种或多种具有 150 至 5,000 的数均分子量的 C₂-C₁₀单烯烃聚合物和一种或多种 C₄-C₁₀单不饱和二羧酸衍生物反应来制备的。

[0020] 在本发明的组合物中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以与至少一摩尔当量的所述单不饱和二羧酸衍生物反应。

[0021] 在本发明的组合物中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以包括 C₂-C₅单烯烃。

[0022] 在本发明的组合物中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以是聚异丁烯。

[0023] 在本发明的组合物中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以具有 200 至 3,000 的数均分子量。

[0024] 在本发明的组合物中,所述取代的烯烃聚合物可以由琥珀酸酐基团取代的聚异丁烯。

[0025] 在本发明的组合物中,所述 C₂-C₁₀烯烃聚合物可以具有 500 至 1,200 的数均分子量。

[0026] 在本发明的组合物中,所述有机溶剂可以是煤油。

[0027] 发明的详细描述

[0028] 本发明的防污剂是取代的烯烃聚合物或“OPDA”,其是通过使一种或多种具有约 150 到约 5,000 的数均分子量的长链 C₂-C₁₀烯烃聚合物与一种或多种 C₄-C₁₀单不饱和二羧酸衍生物反应来制备的。代表性的二羧酸衍生物包括富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、氯代马来酸、富马酸二甲酯、氯代马来酸酐以及类似物。

[0029] 代表性的 C₂-C₁₀烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、辛烯-1、苯乙烯以及类似物。烯烃聚合物可以是诸如聚异丁烯的均聚物、以及这些烯烃中的两种或更多种的共聚物,诸如乙烯与异丁烯的共聚物;等等。其他共聚物包括其中较少摩尔量如 1 摩尔百分比到 10 摩尔百分比的共聚物单体是 C₄到 C₁₈共轭二烯的那些共聚物,如异丁烯与丁二烯的共聚物;或乙烯、丙烯和 1,4-己二烯的共聚物;等等。

[0030] 在一个实施方案中,烯烃聚合物包括 C₂-C₅烯烃。在一个实施方案中,烯烃聚合物

具有约一个末端双键每聚合物链。在一个实施方案中,烯烃聚合物是聚异丁烯。

[0031] 在一个实施方案中,长链烃被至少一摩尔当量的 C_2-C_{10} 单不饱和二羧酸衍生物取代。

[0032] 在一个实施方案中,取代的烯烃聚合物是被琥珀酸酐基团取代的聚异丁烯。

[0033] 在一个实施方案中,烯烃聚合物具有约 200 到约 3,000 的数均分子量。在另一个实施方案中,烯烃聚合物具有约 500 到约 1,200 的数均分子量。这些聚合物的数均分子量可以通过好几种已知技术来确定。

[0034] 通常在高温下,在氯存在下进行烯烃聚合物与二羧酸衍生物反应形成取代的烯烃聚合物。用于使烯烃聚合物与不饱和二羧酸衍生物反应的过程在本领域中是已知的且描述在,如美国专利第 3,361,673 号;第 3,087,436 号;第 3,712,892 号;第 3,272,746 号;第 3,245,707 号;第 3,231,587 号;第 3,912,764 号;第 4,110,349 号;以及第 4,234,435 号中。合适的取代的烯烃聚合物也可以从市场上购得,如以商品名 OLOA 从 Chevron Oronite, Houston, Texas 购得。

[0035] OPDA 限制了用于烃尤其是可以形成不溶组分的烃流的合成、纯化和使用的设备的结垢。OPDA 尤其限制了类似二氯甲烷、氯仿以及最具体是用于制造氯乙烯单体的 EDC 的氯化溶剂中的结垢。OPDA 还在氯乙烯以及其他含乙烯基的氯化单体的合成、纯化和使用中用作防污剂,含乙烯基的氯化单体诸如氯丁二烯、亚乙烯基、三氯乙烯以及类似物,其中美国专利第 5,110,977 号中报道的酰化胺已经证明是有用的。类似地,OPDA 限制了其他乙烯基单体的生产、纯化和聚合中的结垢,乙烯基单体包括丙烯酸、醋酸乙烯酯、苯乙烯、丁二烯以及类似物,其中发现类似于美国专利第 5,110,977 号中报道的酰化胺和美国专利第 5,240,469 号中报道的聚甲基丙烯酸酯的化合物是有用的。

[0036] 在一个实施方案中,烃处理设备选自由二氯乙烷蒸馏单元组成的组。

[0037] 在一个实施方案中,将 OPDA 配制在用于引入到烃流体中的有机溶剂中。合适的有机溶剂包括但不限于,脂族烃诸如柴油和煤油、包括重芳族石脑油“HAN”的环烷溶剂、氯化溶剂诸如二氯甲烷、以及芳族溶剂诸如甲苯。在一个实施方案中,溶剂是煤油。

[0038] 在一个实施方案中,制剂包括有机溶剂中的约 5 重量百分比到约 80 重量百分比的 OPDA。

[0039] 在典型的应用中,将包括 OPDA 和有机溶剂的制剂引入到 EDC 生产系统中,以避免设备在约 75°C 到约 300°C 之间的温度下暴露于粗 EDC。制剂可以包括本领域已知的其他添加剂,添加剂包括抗氧化剂、抗聚合剂 (anti-polymerant)、金属钝化剂以及类似物。

[0040] 添加到系统中的 OPDA 的量可以基于待处理的特定系统的特征由经验确定。在一个实施方案中,OPDA 的浓度可以在约 10ppm 到约 500ppm 的范围内。在另一个实施方案中,取代的烯烃聚合物的浓度可以在基于 EDC 进料流的重量的约 25ppm 到约 300ppm 的范围内。

[0041] 引入 OPDA 的部件 (locations) 可以包括至通常在 75°C 到 200°C 下操作的 EDC 回收塔的粗二氯乙烷进料,且还可以包括至在 100°C 到 300°C 下操作的 EDC 真空蒸馏塔或焦油蒸馏釜的进料。术语“粗二氯乙烷”指的是留在氯化或氧氯化单元中的未净化的 EDC。粗 EDC 还指的是回收的、重馏分塔和真空蒸馏塔的进料流。这些单元可以被认为是将粗 EDC 流分离成净化的 EDC 的顶流和 EDC、1,1,2-三氯乙烷、六氯乙烷、六氯苯以及结垢量的氯化或氧氯化的聚合物材料或诸如铁盐和钠盐的无机材料的底流的蒸馏分离单元。在低于约 30 重

量百分比的 EDC 水平时,底部内的结垢是严重的,且在 20 重量百分比或以下的 EDC 水平时特别严重。底部内的 EDC 水平高时,EDC 用作结垢材料的溶剂。因而,本发明允许 EDC 单元以高的 EDC 回收率且底部内相应低的 EDC 水平来有效地操作。OPDA 起到底部内的结垢材料的分散剂的作用,由此抑制底部内的结垢。本发明能够使 EDC 单元以底部内减小的 EDC 水平在相对长时间段内操作。

[0042] 通过参考下面的实施例可以更好地理解前述内容,提供下面的实施例是为了阐释的目的,而不是期望限制本发明的范围。

实施例

[0043] 热液工艺模拟器 (HLPS) 用于在 EDC 净化中模拟换热器结垢。在 HLPS 中,液体流被循环到罩住碳钢加热器管的换热器中。可以从 50℃ -600℃ 的金属温度来加热加热器管。高度结垢的液体流将在加热器表面上形成沉积物,这必须升高加热管温度以维持设定的液体出口温度。加热管温度的升高是结垢的量度(即,加热管与出口之间的温差增大)。通过对加热棒温度的变化对时间绘图可以确定结垢速率。所得到的线的斜率是结垢速率。这些结垢速率用于通过与不含防污剂的特定流的结垢速率进行比较来计算防污剂的抑制百分数。计算此抑制百分数允许直接比较不同防污剂的性能。

[0044] 使用在测试中的根据本发明的代表性的防污剂是被琥珀酸酐(“PIBSA”)取代的具有约 1,000 分子量的聚异丁烯,其可以 OLOA 15500 从 Chevron Oronite, Houston, Texas 购得。对于此处描述的试验,将 PIBSA 配制成煤油中的 60 重量百分比的溶液。根据专利第 5,110,997 号,商品 1 是聚异丁烯/聚胺与过碱性磺酸镁的共混物,可从 Nalco Company, Naperville, IL 购得。以下述的流来进行 PIBSA 与商品 1 的比较测试。结果概述在表 1 中。

[0045] 流 1:含有 2.6%焦油、180-ppm Fe、23-ppm Na 和 3.7% EDC 的真空底部样品。低 EDC 浓度和高钠主要促成了结垢。由于低 EDC 浓度,即使在 149℃ 的低出口温度下,分散剂也未能好好发挥作用。

[0046] 流 2:除了含有 15.3%的更多的残余 EDC 之外,类似于流 1 的真空底部样品。结垢速率较低,且在较高的温度 170℃ 下进行测试,以便得到相当大的结垢速率。

[0047] 流 3:未被分析的重底部样品。

[0048] 流 4:未被分析的重底部样品,其并未显示出相当大的结垢,直到测试的出口温度设定在 190℃。

[0049] 流 5:通过共混 100-ppm 的来自乙酰丙酮铁的铁离子与来自 Aldrich 的色谱级 EDC 中的 2400-ppm 聚氯丁二烯(50 门尼粘度)制备的合成流。当允许溶液放置过夜时,获得了相当大的结垢速率。

[0050] 表 1

[0051]

流	添加物	剂量 (ppm)	抑制 %
1	PIBSA 溶液	50	30
	商品 1	200	37
2	PIBSA 溶液	35	100
	商品 1	200	84
3	PIBSA 溶液	50	77
	商品 1	50	90
4	PIBSA 溶液	400	99
	商品 1	400	97
5	PIBSA 溶液	108	100
	商品 1	100	98

[0052] 这些数据表明在真空底部样品内,根据本发明的代表性组合物以远低于目前商业处理的剂量抑制了结垢。还显示出对重的底部样品和含有铁离子和聚氯丁二烯的合成流来说,性能类似于相同剂量的商业处理。在所有的情形下,用本发明的组合物都获得了等同于商业处理的结垢抑制(通常以较低的剂量)。因为此材料的成本较低,所以这是优于现有的商业处理的防污剂。

[0053] 应该理解,对本领域技术人员来说,对此处描述的目前优选的实施方案所做的各种变化和修改将是明显的。可以做出这样的变化和修改,而并不偏离本主题的主旨和范围且不会削弱本主题的预期优势。因此,预期这样的变化和修改由所附权利要求覆盖。