



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115515930 A

(43) 申请公布日 2022.12.23

(21) 申请号 202080100299.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2020.04.08

G07C 253/32 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.10.28

G07C 51/50 (2006.01)

G07C 57/04 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2020/083628 2020.04.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/203256 EN 2021.10.14

(71) 申请人 埃科莱布美国股份有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 李世光 孙建军 袁青青

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713
专利代理师 王建秀 刘小立

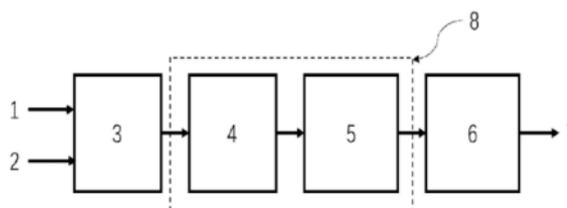
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

抑制铵盐结垢的组合物和方法

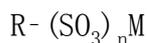
(57) 摘要

公开了用于抑制或减少铵盐沉积的防垢剂化合物或组合物。



1. 一种抑制结垢沉积的方法,包括:

将包含至少一种具有以下一般结构的磺化化合物的组合物引入工艺:



其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基;

M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物;和

n的范围为从1至约6。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述引入是通过注入、喷涂或滴下所述磺化化合物的方式进行的。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中所述引入是在清洁期间或之后或在所述工艺期间进行的。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述工艺为铵浓缩工艺。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述工艺是丙烯、丙烷、异丁烯或异丁烯的氨氧化反应。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述方法为丙烯腈方法。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述引入间歇地进行。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述引入连续地进行。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述工艺设备包含盘管、热交换器、传输线交换器、急冷器或塔器、熔炉、分离塔分馏器、蒸发器、结晶器或其组合。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中所述工艺设备包含铵浓缩系统的蒸发器、结晶器。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中所述结垢包含HCN、乙腈和重腈、腐蚀产物、聚合物、催化剂细粒和铵盐。

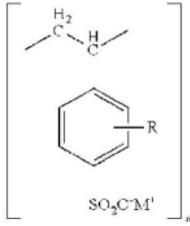
12. 根据权利要求1-11中任一项所述的方法,其中所述结垢包含硫酸铵、氯化铵或其混合物。

13. 根据权利要求1-12之一项所述的方法,其中在所述工艺的流体中添加所述至少一种磺化化合物,添加量为所述流体体积的1ppm至3000ppm。

14. 根据权利要求1-13之一项所述的方法,其中所述组合物还包含一种或更多种其他防垢剂或分散剂、聚合抑制剂、腐蚀抑制剂、乳化剂或其任何组合。

15. 根据权利要求1-14之一项所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物包含磺化脂肪酸、硫化油、硫化脂肪酸、萘磺酸甲醛、萘磺酸共聚物、磺酸、十二烷基苯磺酸、苯乙烯磺酸盐聚合物和木质素磺酸盐金属盐或其组合。

16. 根据权利要求1-15之一项所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物包含具有以下所述一般结构的苯乙烯磺酸盐聚合物:



其中M为氢、碱金属或铵或其混合物,R为氢、烷基芳基、烷芳基、芳烷基,R可以含有杂原子,n为整数。

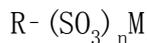
17.根据权利要求1-16之一项所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物是分子量为50,000至2,000,000道尔顿的苯乙烯磺酸盐聚合物、分子量为1000至约100万道尔顿的萘磺酸甲醛缩合物或其组合。

18.根据权利要求1-17之一项所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物提供50%-95%的结垢沉积抑制。

19.根据权利要求1-18之一项所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物在分散性测试中提供50%-95%的结垢沉积抑制。

20.根据权利要求1-19之一项所述的方法,其中没有所述引入所述磺化化合物的所述相同条件下的工艺设备相比,所述引入所述至少一种磺化化合物抑制了所述工艺设备的结垢沉积。

21.一种包含至少一种磺化化合物的组合物,用于抑制与工艺设备接触的结垢沉积,所述至少一种磺化化合物包含以下所述一般结构:



其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烷基;

M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物;和

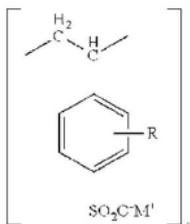
n的范围为从1至约6。

22.根据权利要求21所述的组合物,其中所述结垢物至少包含铵盐。

23.根据权利要求21-22之一项所述的组合物,其中结垢至少包含硫酸铵 $(NH_4)_2SO_4$ 、氯化铵 (NH_4Cl) 、硝酸铵 (NH_4NO_3) 、磷酸二氢铵 $(NH_4H_2PO_4)$ 、磷酸二铵 $(NH_4)_2HPO_4$ 、磷酸铵 $(NH_4)_2HPO_4$ 或其混合物。

24.根据权利要求21所述的组合物,其中所述至少一种磺化化合物包含磺化脂肪酸、硫化油、硫化脂肪酸、萘磺酸甲醛、萘磺酸共聚物、磺酸、十二烷基苯磺酸、苯乙烯磺酸盐聚合物和木质素磺酸金属盐或其组合。

25.根据权利要求21所述的组合物,其中所述至少一种磺化化合物包含具有以下所述一般结构的苯乙烯磺酸盐聚合物:



其中M为氢、碱金属或铵或其混合物,R为氢、烷基芳基、烷芳基、芳烷基,R可以含有杂原子,n为整数。

26. 根据权利要求21-25之一项所述的组合物,其中所述磺化化合物为所述组合物的约1ppm至3000ppm。

27. 根据权利要求21-26之一项所述的组合物,其中所述组合物还包含一种或更多种其他防垢剂或分散剂、聚合抑制剂、腐蚀抑制剂、乳化剂或其任何组合。

28. 一种组合物,其包含:

流体;以及

根据权利要求21-27之一项所述的至少一种磺化化合物。

29. 根据权利要求28所述的组合物,其中所述流体与盘管、热交换器、传输线交换器、急冷器或塔器、熔炉、分离塔分馏器、蒸发器、结晶器或其组合接触。

30. 根据权利要求28-29之一项所述的组合物,其中所述流体至少包含铵盐。

31. 根据权利要求28-29之一项所述的组合物,其中所述流体至少包含硫酸铵、氯化铵或其混合物。

32. 根据权利要求28-31之一项所述的组合物,其中流体温度为约10°C至101°C。

33. 一种处理过的工艺设备,包括:

包括金属表面的工艺设备;和

根据权利要求21-31之一项所述的包含磺化化合物的流体源,其中所述金属表面的至少一部分与所述流体源接触。

34. 根据权利要求33所述的处理过的工艺设备,其中所述工艺设备包含铁或铁合金。

35. 根据权利要求34所述的处理过的工艺设备,其中铁合金包含碳钢、不锈钢、镍-铬-铁合金或其他合金。

36. 根据权利要求32-35之一项所述的处理过的工艺设备,其中所述金属容器包含盘管、热交换器、传输线交换器、急冷器或塔器、熔炉、分离塔分馏器、蒸发器、结晶器或其组合。

37. 根据权利要求32-36之一项所述的处理过的工艺设备,其中所述流体包含至少包含铵盐的结垢。

38. 根据权利要求32-36中任一项所述的处理过的工艺设备,其中所述结垢包含硫酸铵、氯化铵或其混合物。

39. 根据权利要求1-38之一项所述的磺化化合物在抑制铵盐的结垢中的用途。

抑制铵盐结垢的组合物和方法

技术领域

[0001] 该申请旨在抑制或减少铵盐对工艺的结垢。

背景技术

[0002] 许多工业过程,例如(甲基)丙烯腈、氰化氢的生产或焦炉煤气的处理,都会产生含有残余氨的工业过程流。残余氨的回收和再利用提高了这些和其他氨生产工艺的经济可行性。

[0003] 残余氨可以用酸(例如硫酸铵盐形式的硫酸)从工业过程中回收。然而,硫酸铵和其他铵盐会沉淀并沉积在设备表面上,造成结垢。换热器、再沸器、管道、冷凝器、塔器等设备的结垢对生产和操作效率造成负担,因为必须关闭设备以去除结垢,造成生产损失、清洁费用,操作不便,以及相关的安全和环保问题。

发明内容

[0004] 本文描述了用于抑制或减少由铵盐(例如硫酸铵)造成的结垢从而提高系统的能量效率并防止产品质量问题的组合物和方法。

[0005] 本发明的一个方面是一种抑制结垢沉积的方法,包括:

[0006] 将包含至少一种具有以下一般结构的磺化化合物的组合物引入工艺:

[0007] $R-(SO_3)_n M$

[0008] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基;

[0009] M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物;和

[0010] n的范围为从1至约6。

[0011] 在本发明的其他方面,是一种包含至少一种磺化化合物的组合物,用于抑制与工艺设备接触的结垢沉积,该至少一种磺化化合物包含以下一般结构:

[0012] $R-(SO_3)_n M$

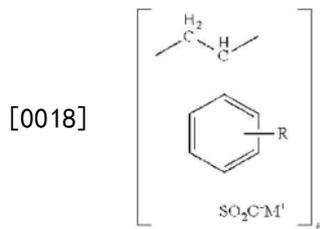
[0013] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基;

[0014] M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物;和

[0015] n的范围为从1至约6。

[0016] 在一些方面,磺化化合物可包括磺化脂肪酸、硫化油、硫化脂肪酸、萘磺酸甲醛缩合物、萘磺酸共聚物、磺酸、十二烷基苯磺酸、苯乙烯磺酸盐聚合物和木质素磺酸金属盐或其组合。

[0017] 在一些方面,苯乙烯聚合物具有一般结构:



[0019] 其中M为氢、碱金属或铵或其混合物,R为氢、烷基芳基、烷芳基、芳烷基,R可以含有杂原子,n为整数。

[0020] 在本发明的其他方面是一种组合物,其包含:

[0021] 流体;以及

[0022] 至少一种磺化化合物。

[0023] 所述磺化化合物可用于抑制铵盐结垢,特别是在浓缩铵盐的过程中。

附图说明

[0024] 图1是硫酸铵的示例性浓缩过程的图示。

[0025] 图2是显示本发明的实施方式对结垢的影响的图示。

具体实施方式

[0026] 尽管本公开内容提供了对各种实施方式的参考,但是本领域技术人员将认识到,在不脱离本公开内容的精神和范围下,可以在形式和细节上进行改变。将参考附图详细地描述各种实施方式。各种实施方式的参考不限制本文所附权利要求书的范围。此外,在本说明书中所阐述的任何实施例并不旨在限制和仅阐述所附权利要求书的许多可能的实施方式中的一些。

[0027] 除非另外定义,否则本文中所有的技术和科学术语具有与所属领域普通技术人员通常所理解相同的含义。在有矛盾的情况下,将以本文档(包括定义)为准。下文描述方法和材料,但与本文所述的那些类似或等效的方法和材料可用于实践或测试本发明。本文提及的所有公开案、专利申请案、专利和其它参考文献都以全文引用的方式并入。

[0028] 如本文所用,术语“防垢剂”是指“抑制”结垢在“工艺设备”上形成或沉积的组合物或化合物。该术语将被理解是指防垢剂本身或在组合物中,该组合物可包括其他防垢剂或化合物或溶剂,这由上下文确定。

[0029] 术语“结垢”是指在制造或化学过程的操作过程中积聚在工艺设备上的物质,这些物质是有害的,会损害工艺的操作和效率。“结垢”包括聚合物、预聚物、低聚物和/或其他材料的形成,例如铵盐,例如硫酸铵、氯化铵、硝酸铵等铵盐,在操作工艺设备的条件下,这些物质将不溶于流和/或从流中沉淀并沉积在工艺设备上。

[0030] 如本文所用,术语“抑制”(inhibits/inhibiting)或其语法等同物是指防止、延缓、减轻、减少、最小化、控制和/或延迟结垢的沉积。

[0031] 如本文所用,术语“工艺设备”是指用于精炼、储存、运输、分馏或以其他方式加工材料的设备,包括但不限于加热器、热交换器、管子、管道、传热容器、工艺容器、储罐、压缩机、风机、叶轮、泵、阀门、中间冷却器、传感器、汽提塔、急冷塔或急冷塔器、蒸发器、结晶器等,它们与工艺相关并且可能收到结垢的沉积都影响。此术语还包括连通的部件组,例如硫

酸铵工艺中的急冷塔和蒸发器。

[0032] 如本文所用,术语“包括”、“包含”、“具有”、“具有”、“可以”、“含有”以及其变体旨在是开放式过渡型短语、术语或单词,不排除额外行为或结构的可能性。除非上下文另外明确规定,否则单数形式“一”、“和”以及“所述”包括复数个参考物。本公开还涵盖“包含本文提出的实施方式或元件”、“由本文提出的实施方式或元件组成”以及“基本上由本文提出的实施方式或元件组成”的其它实施方式,不管是否明确阐述。

[0033] 如本文所用,术语“任选的”或“任选地”是指随后描述的事件或情况可能但不必发生,并且那个描述包括事件或情况发生的实例和事件或情况不发生的实例。

[0034] 如本文所用,在描述本公开内容的实施方式中采用的修饰例如组合物中的成分的量、浓度、体积、工艺温度、工艺时间、产量、流动速率、压力和类似值,以及其范围的术语“约”,是指可以例如通过用于制备化合物、组合物、浓缩物或使用配制品的典型测量和处理程序;通过在这些程序中的疏忽性错误;通过起始材料或用于进行所述方法的成分的制造、来源或纯度的差异,以及类似接近的考虑发生的数字量的变化。术语“约”还涵盖由于配制品的老化而与特定起始浓度或混合物不同的量,以及由于混合或加工配制品而与特定起始浓度或混合物不同的量。在通过术语“约”修饰的情况下,在此所附权利要求包括这些量的等效物。另外,除非上下文具体限制,否则其中“约”用于描述值的范围,例如“约1到5”叙述意指“1到5”和“约1到约5”和“1到约5”和“约1到5”。

[0035] 如本文所用,术语“基本上”是指“基本上由……组成”并且包括“由……组成”。“基本上由……组成”和“由……组成”按美国专利法解释。例如,“基本上不含”指定化合物或材料的溶液可不含所述化合物或材料,或可如通过不期望的污染、副反应、不完全纯化或使用的测试方法而存在的微量所述化合物或材料。“微量”可为痕量、不可测量的量、不干扰值或特性的量,或如在上下文中提供的一些其它量。具有“仅基本上”所提供列表的组分的组合物可仅由那些组分组成,或具有存在的痕量的一些其它组分,或具有不实质上影响组合物的性质的一种或更多种额外组分。此外,修饰例如在描述本公开内容的实施方式时采用的在组合物中的成分的类型或量、性质、可测量的量、方法、值或范围的“基本上”,是指不以使预期组合物、性质、量、方法、值或范围无效的方式影响全部所述组合物、性质、量、方法、值或其范围的变型。其中由术语“基本上”修饰的随附权利要求包括根据此定义的等效物。

[0036] 如本文中所使用的,任何所述值的范围都涵盖所述范围内的所有值,并且应被解释为支持叙述具有在所述范围内的实数值的端点的任何子范围的权利要求。例如,在本说明书中的公开内容的1至5的范围应认为支持权利要求在以下范围中的任一个:1-5;1-4;1-3;1-2;2-5;2-4;2-3;3-5;3-4;和4-5。

[0037] 本文描述了使用防垢剂来抑制或减少铵盐例如硫酸铵作为结垢的形成的组合物和方法。防垢剂可以包括磺化化合物。在一些实施方式中,磺化化合物是磺化油、磺化脂肪酸、硫化油、硫化脂肪酸、萘磺酸甲醛缩合物、苯乙烯磺酸盐聚合物及其相关盐、混合物及其组合。在一些实施方式中,磺化化合物将结垢分散在氨相关工艺中。在一些实施方式中,磺化化合物分散铵盐(例如硫酸铵)作为铵工艺中的结垢。

[0038] 在一些实施方式中,适用于本文的磺化化合物具有一般结构:

[0039] $R-(SO_3)_nM$

[0040] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的

烃基；

[0041] M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物；n的范围为从1至约6。

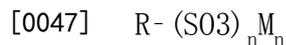
[0042] 在一些实施方式中，适用于本文的磺化化合物具有一般结构：



[0044] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基；

[0045] M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物；n的范围为从1至约6。

[0046] 在其他实施方式中，适用于本文的磺化化合物具有一般结构：



[0048] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基；

[0049] M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物；n的范围为从1至约6。

[0050] 在一些实施方式中，R是具有1-34个碳原子的烃基，其选自直链或支链烷基、芳族、环基、烷芳基、芳烷基或烯基、烷基二苯醚基、二烷基萘基或其混合物。

[0051] 在一些实施方式中，磺化化合物是烷基磺酸、烷基芳族磺酸或烷基环烷磺酸。在一些实施方式中，烷基磺酸是有机磺酸，例如甲苯磺酸、甲烷磺酸、十二烷基磺基琥珀酸酐、十二烷基磺基琥珀酸和磺基琥珀酸二辛酯。

[0052] 在一些实施方式中，磺化化合物是萘磺酸-HCO共聚物及其盐或2-萘磺酸-HCO共聚物及其盐。

[0053]

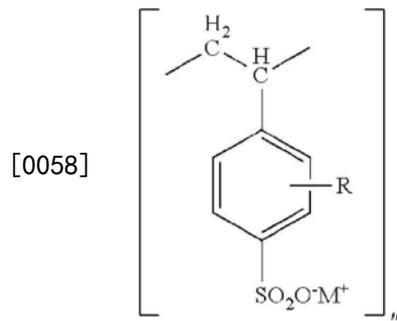


[0054] 在一些实施方式中，磺化化合物是十二烷基苯磺酸、甲基磺酸、甲苯磺酸、烷基二苯醚二磺酸、二烷基萘磺酸、二辛基磺基琥珀酸及其混合物。

[0055] 在一些实施方式中，磺化化合物是中和的，是萘磺酸和甲醛的聚合缩合产物。这些萘磺酸甲醛缩合物的分子量可以从约X延伸到约Y。萘部分可以在1位或2位被磺化。亚甲基键通常在5位或8位连接磺化萘环。聚合物可用各种碱或碱的混合物(包括钠、钾、钙和氢氧化铵)中和。萘磺酸甲醛缩合物的一般结构为 $-\text{CH}_2[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{M})]_n-$ ，其中M可以是 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{+2} 、 NH_4^+ 等。在一些实施方式中，萘磺酸甲醛缩合物的分子量为约1000至约1百万道尔顿，并且是钠、钾、钙、氢氧化铵的盐和/或其混合物的盐。在其他实施方式中，萘磺酸甲醛缩合物的分子量为约2500至约500,000道尔顿，或约3000至约10,000道尔顿。

[0056] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法来制备磺化化合物。例如，在美国专利号5,650,072、5,746,924、3,691,226和8,067,629中描述了磺化油、磺化脂肪酸、硫化油、硫化脂肪酸、萘磺酸甲醛、磺酸、十二烷基苯磺酸和木质素磺酸金属盐以及磺酸盐聚合物，并且通过引用将其全部内容并入本文。

[0057] 在一些实施方式中,磺化化合物是苯乙烯磺酸盐聚合物。在一些实施方式中,聚合物材料具有以下重复单元:



[0059] 其中M为氢、碱金属或铵或其混合物,R为氢、烷基芳基、烷芳基、芳烷基,R可以含有杂原子,n为整数。

[0060] 在一些实施方式中,苯乙烯磺酸盐聚合物的分子量具有约50,000至2,000,000或至少100,000至1,000,000道尔顿。

[0061] 可以使用各种溶剂来制备磺化化合物,例如醇、醚、酯、酮、腈或其混合物。在一些实施方式中,使用有机极性溶剂(质子和非质子),例如丁基溶纤剂或任何基于环氧乙烷的溶纤剂封端醚溶剂,并且还可以包括诸如四甘醇的二乙醚、聚乙烯和聚环氧丙烷的有机极性溶剂,并且通常还可以包括其他醚溶剂,例如二乙醚。此外,也起作用的其他极性溶剂包括某些有机酸,例如乙酸,或其他极性溶剂,例如双丙酮醇、直链烷基和支链烷基醇,例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、叔丁醇等等。也可以使用这些极性溶剂的混合物。

[0062] 可以使用的其他溶剂包括酯类,酯类(例如乙酸乙酯)、酮类(例如丙酮)、亚硝酸盐类(例如乙腈和丙烯腈)、水(当与一些上述溶剂混合时)以及上述溶剂的混合物。还包括脂肪烃和芳香烃溶剂、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)和重芳烃石脑油。

[0063] 例如,磺化化合物可以在水中制备。助溶剂也可以与水一起使用,以提高溶解度并改善产品稳定性和操作性。在一些实施方式中,作为磺化化合物的苯乙烯磺酸盐聚合物在水中制备。

[0064] 在一些实施方式中,可以磺化化合物被制备为溶解在溶剂中的储备组合物,其浓度至少约为0.01% (wt)、至少约50% (wt) 的浓度或约0.01% (wt) 至约100% (wt) 范围内的量。

[0065] 可以将一定量的包括磺化化合物的储备组合物添加到组合物或工艺流或能够形成结垢的的组合物或工艺流中,以提供有效抑制或减少结垢沉积的浓度的防垢剂(例如铵盐)。在一些实施方式中,工艺流可以包括HCN、乙腈和重腈、腐蚀产物、聚合物、催化剂细粉和铵盐。

[0066] 尽管使用的磺化化合物的有效量取决于许多因素,例如局部操作条件、温度和工艺的其他特性、含有待处理的结垢(例如氨盐)的流,但在一些实施方式中,磺化化合物或其组合物中的用量为约0.1ppm至10,000ppm;从0.1ppm至3,000ppm;从约100ppm至1000ppm;从约500ppm至3,000ppm;从约750ppm至3,000ppm;从约2,000ppm至5,000ppm;从约3,000ppm至5000ppm;约100ppm至3,000ppm;从50ppm至2000ppm;从约1ppm至1000ppm;从约1ppm至3,000ppm;从约10ppm至50ppm;从约50ppm至100ppm;从100ppm至800ppm;从150ppm至550ppm;

从约1ppm至250ppm;从约1ppm至50ppm;从约1ppm至25ppm;从约1ppm至5ppm;从约3ppm至25ppm;从约0.1ppm至5ppm;或流体源中磺化化合物的按重量或按体积为从约0.1ppm至1ppm。

[0067] 在一些实施方式中,组合物包含、基本上由或由至少一种所述磺化化合物组成。磺化化合物可以配制成防垢剂组合物,用于抑制与氨(液态或气态)接触的工艺设备的金属表面上的结垢(例如铵盐)沉积,氨的表面或液态温度达到10°C至110°C。

[0068] 在一些实施方式中,磺化化合物是组合物的一部分,该组合物包括其他防垢剂或分散剂、聚合抑制剂、腐蚀抑制剂、乳化剂、水澄清剂、破乳剂或其任何组合。

[0069] 在一些实施方式中,磺化化合物用于抑制或减少结垢(如铵盐和其他有机物质)的形成的方法中。在一些实施方式中,铵盐是硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、氯化铵(NH_4Cl)、硝酸铵(NH_4NO_3)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)或其混合物。在一些实施方式中,磺化化合物用作防垢剂,以分散铵回收或浓缩系统中产生的铵盐。在一些实施方式中,防垢剂是萘磺酸聚合物或缩合物或苯乙烯磺酸盐聚合物或其组合。

[0070] 在一些实施方式中,结垢包括HCN、乙腈和重腈、腐蚀产物、聚合物、催化剂细粉和铵盐。在一些实施方式中,结垢可以存在于来自约75wt%的水、约15wt%的铵盐、约8.2wt%的聚合物、0.9wt%的丙烯腈和0.3wt%的催化剂细粉尘的工艺用水中。在一些实施方式中,防垢剂是萘磺酸聚合物或缩合物或苯乙烯磺酸盐聚合物或其组合,用于含有结垢的样品,包括HCN、乙腈和重腈、腐蚀产物、聚合物、催化剂细粉和铵盐。

[0071] 在一些实施方式中,图1显示了一种浓缩铵盐(例如硫酸铵)作为副产物或减少废物体积的一般工业化生产过程。参考图1,含有源自工业过程的残余氨2的工艺流在吸收器3中与含有硫酸的流1淬火,以产生硫酸铵水溶液。硫酸铵水溶液被送到蒸发器4中被浓缩。然后将浓缩的硫酸铵通入结晶器5,以形成硫酸铵晶体。硫酸铵晶体在分离器6中与母液分离,形成硫酸铵产品7。

[0072] 在一些实施方式中,防垢剂(例如磺化化合物)被应用在蒸发/浓缩系统8中,包括蒸发器4、结晶器5装置以及其辅助装置如管道和泵。

[0073] 在一些实施方式中,包含铵盐的流出物在几个阶段中被浓缩和分离,其中包括沉淀结晶和沉淀盐(例如硫酸铵),同时通过蒸发返回到浓缩阶段。从蒸发末段排出的残余母液任选地在10至80°C、35至60°C下进行真空冷却结晶,形成的硫酸铵被分离出来,并可以返回至蒸发结晶。在沉淀结晶之前用水稀释,任选地在真空冷却结晶之后进行稀释。在高达约 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、约1至 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下将氨加入到所得溶液中,将已结晶的硫酸铵从氨母液中分离出来,任选地从氨中洗脱出来,然后返回蒸发结晶阶段,然后通过蒸馏从氨母液中回收氨。在美国专利号4292043中描述了处理硫酸铵的方法的实施例,该专利通过引用并入本文。

[0074] 在一些实施方式中,用于铵盐(例如硫酸铵)的浓缩系统包括多于一个的蒸发器。在一些实施方式中,多级蒸发过程可以包括至少两个蒸发器、循环泵、蒸汽加热器、冷凝器和硫酸铵溶液罐或流;蒸发器用于浓缩来自例如丙烯腈装置等各种来源的硫酸铵,并且包括第一蒸发器和第二蒸发器,其中第一蒸发器用于直接处理来自丙烯腈装置的硫酸铵,第二蒸发器用于处理来自第一蒸发器的处理后的硫酸铵,第一蒸发器通过蒸汽管道和硫酸铵溶液输送管道同时与第二蒸发器连通;循环泵用于循环硫酸铵溶液;蒸汽加热器用于加热

蒸发器内的介质；冷凝器用于冷凝蒸发器排出的蒸汽；硫酸铵溶液罐用于收集浓缩液；蒸汽加热器与一效蒸发器连接；冷凝器和硫酸铵溶液罐分别与二效蒸发器连通。双效蒸发系统可以提高能源利用效率，降低蒸汽消耗和运行成本，提高环境效益和经济效益。

[0075] 在一些实施方式中，硫酸铵的浓缩系统是丙烯腈系统的一部分。在一些实施方式中，硫酸铵的浓缩系统是丙烯-氨氧化-反应型丙烯腈系统的一部分。在生产丙烯腈或甲基丙烯腈时，通过丙烯、丙烷、异丁烯或异丁烯的催化氨化作用制成丙烯腈时，会使用氨。在其他实施方式中，硫酸铵浓缩系统是焦化设备中焦炉气体淬灭系统的一部分。未反应的或残余氨可以在上述工艺中回收或浓缩。中国专利申请号CN203108242U中描述了处理硫酸铵的方法的实施例，其通过引用全部并入本文中。在其他实施方式中，铵盐浓缩系统的其他变体在中国专利申请号CN106075943AU中描述。在一些实施方式中，磺化化合物应用于连接多个蒸发器或系统的其他部分的管道中。

[0076] 在一些实施方式中，磺化化合物被引入急冷塔和回收阶段以及废水过程的一种或更多种流体流中，其中磺化化合物充当分散剂，防止结垢沉积，甚至有助于去除先前沉积的结垢。在一些实施方式中，引入磺化化合物。

[0077] 在一些实施方式中，防垢剂是一种磺化化合物，用于抑制或减少硫酸铵浓缩系统中作为污垢的铵盐（例如硫酸铵）的形成，该浓缩系统是丙烯腈系统的一部分。美国专利号5,650,072、5,746,924、3,691,226和8,067,629中描述了丙烯腈设备的实施例，均以引用方式并入全文。

[0078] 磺化化合物可以通过任何合适的方法添加。例如，磺化化合物可以以纯溶液或稀释溶液的形式加入。在一些实施方式中，磺化化合物可以作为溶液、乳液或分散液引入，其被喷射、滴入、倒入或注入系统内的所需开口或工艺设备上。

[0079] 磺化化合物可以根据需要连续或间歇地添加到工艺设备中，以抑制结垢。在一些实施方式中，磺化化合物可以以连续方式或以间歇方式泵送或注入系统中，以减轻工艺装置中的结垢。注入点可以在工艺装置的任何或所有阶段。

[0080] 磺化化合物用于任何合适的工艺设备。在一些实施方式中，工艺设备包括热转化装置、热交换器、减粘裂化器、焦化器、火焰加热器、熔炉、分馏器或其他传热设备。在一些实施方式中，工艺设备是气体压缩机。在一些实施方式中，工艺设备是盘管、热交换器、传输线交换器、急冷器或急冷塔或塔器、熔炉、分离塔或分馏器、蒸发器和结晶器。磺化化合物还可以用于其它类似的应用和其它设备。例如，磺化化合物可用于工艺设备将与硫酸铵或氯化铵等铵盐接触的任何工艺。在一些实施方式中，该工艺是乙烯和丙烯腈急冷水系统。磺化化合物可用于乙烯稀释蒸汽发生器和丙烯腈纯化系统。许多聚合物工艺都有单体回收系统，这些系统会出现结垢，是磺化化合物的良好目标应用。磺化化合物任何有工艺设备的工艺，这些设备会在工艺设备上形成结垢沉积（例如，铵盐）。

[0081] 在一些实施方式中，磺化化合物通过适合确保磺化化合物在被处理的流体源中分散的方式被引入流体中。取决于应用和要求，包含磺化化合物的组合物可以按照制备或配制的方式注入一种或更多种附加溶剂中。本领域技术人员将理解，本文所公开的方法不受引入方法、引入的时间或位置的任何限制。

[0082] 在一些实施方式中，将磺化化合物引入工艺设备或与工艺设备接触的流体中。在一些实施方式中，工艺设备用于精炼、储存、运输、分馏或以其他方式用盐（例如硫酸盐或氯

化物)处理铵流。

[0083] 将磺化化合物或其组合物引入工艺设备中,以形成处理过的工艺设备。在一些实施方式中,可以观察到经处理的工艺设备比在未添加磺化化合物或其组合物的工艺设备上的结垢沉积更少。

[0084] 可以通过任何已知的方法或测试来评估对结垢形成或结垢沉积的抑制作用。在一些实施方式中,如实施例1所述,可以通过测量分散结垢所花费的时间来评估对工艺设备上结垢形成和结垢沉积的抑制。

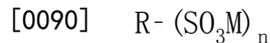
[0085] 磺化化合物或其组合物中的磺化化合物可用于任何具有金属表面的工艺设备。在一些实施方式中,工艺设备的金属表面是金属或金属合金。例如,金属表面可以包括钢(包括碳钢、不锈钢、镀锌钢、热浸镀锌钢、电镀锌钢、退火热浸镀锌钢或低碳钢)、镍、钛、钽、铝、铜、金、银、铂、锌、镍钛合金(镍钛诺)、镍、铬、铁、铌、钨、硅、镁、锡的合金,任何上述金属的合金,含有任何上述金属的涂层及其组合。在一些实施方式中,工艺设备的金属表面是铁合金、碳钢、不锈钢、镍-铬-铁合金或其他合金。

[0086] 在一些实施方式中,与未用磺化化合物处理的工艺设备相比,用磺化化合物处理的结垢工艺设备的沉积减少至少50wt%。在一些实施方式中,约50wt%至100wt%(其中结垢形成的100wt%减少是指消除沉积)、或约50wt%至95wt%、或约50wt%至90wt%、或约50wt%至85wt%、或约50wt%至80wt%、或约50wt%至75wt%、或约50wt%至70wt%、或约55wt%至100wt%、或约60wt%至100wt%、或约65wt%至100wt%、或约70wt%至100wt%、或约60wt%至95wt%、或约70wt%至95wt%、或约60wt%至90wt%、或约70wt%至90wt%。

[0087] 下面提供一些额外的非限制性实施方式以进一步举例说明本公开:

[0088] 实施方式1:一种抑制结垢沉积的方法,包括:

[0089] 将包含至少一种具有以下一般结构的磺化化合物的组合物引入工艺:



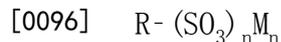
[0091] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基;

[0092] M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物;和

[0093] n的范围为从1至约6。

[0094] 实施方式2:一种抑制结垢沉积的方法,包括:

[0095] 将包含至少一种具有以下一般结构的磺化化合物的组合物引入工艺:



[0097] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基;

[0098] M是H、碱金属、碱土金属、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物;和

[0099] n的范围为从1至约6。

[0100] 实施方式3:如实施方式1-2中任一项所述的方法,其中所述引入是通过注入、喷涂或滴下所述磺化化合物的方式进行的。

[0101] 实施方式4:如实施方式1-3中任一项所述的方法,其中所述引入是在清洁期间或

之后或在工艺期间进行。

[0102] 实施方式5:如实施方式1-4中任一项所述的方法,其中所述工艺是铵浓缩工艺。

[0103] 实施方式6:如实施方式1-5中任一项所述的方法,其中所述工艺是丙烯、丙烷、异丁烯或异丁烯的氨氧化反应。

[0104] 实施方式7:如实施方式1-6中任一项所述的方法,其中所述工艺是丙烯腈工艺。

[0105] 实施方式8:如实施方式1-7中任一项所述的方法,其中所述引入间歇地进行。

[0106] 实施方式9:如实施方式1-8中任一项所述的方法,其中所述引入连续地进行。

[0107] 实施方式10:根据实施方式1-9中任一项所述的方法,其中所述工艺设备包含盘管、热交换器、传输线交换器、急冷器或塔器、熔炉、分离塔分馏器、蒸发器、结晶器或其组合。

[0108] 实施方式11:根据实施方式1-10中任一项所述的方法,其中所述工艺设备包含铵浓缩系统的蒸发器、结晶器。

[0109] 实施方式12:根据实施方式1-11中任一项所述的方法,其中所述结垢包含HCN、乙腈和重腈、腐蚀产物、聚合物、催化剂细粒和铵盐。

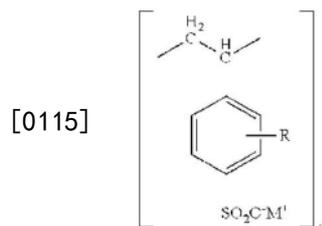
[0110] 实施方式13:根据实施方式1-12中任一项所述的方法,其中所述结垢包含硫酸铵、氯化铵或其混合物。

[0111] 实施方式14:根据实施方式1-13中任一项所述的方法,其中在所述工艺的流体中添加所述至少一种磺化化合物,添加量为流体体积的1ppm至3000ppm。

[0112] 实施方式15:根据实施方式1-14之一所述的方法,其中所述组合物还包含一种或更多种其他防垢剂或分散剂、聚合抑制剂、腐蚀抑制剂、乳化剂或其任何组合。

[0113] 实施方式16:根据实施方式1-15之一所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物包含磺化脂肪酸、硫化油、硫化脂肪酸、萘磺酸甲醛、萘磺酸共聚物、磺酸、十二烷基苯磺酸、苯乙烯磺酸盐聚合物和木质素磺酸盐金属盐或其组合。

[0114] 实施方式17:根据实施方式1-16之一所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物包含具有以下一般结构的苯乙烯磺酸盐聚合物:



[0116] 其中M为氢、碱金属或铵或其混合物,R为氢、烷基芳基、烷基芳基、芳烷基,R可含有杂原子,n为整数。

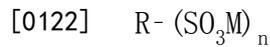
[0117] 实施方式18:根据实施方式1-17之一所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物是分子量为50,000至2,000,000道尔顿的苯乙烯磺酸盐聚合物、分子量为1000至约100万道尔顿的萘磺酸甲醛缩合物或其组合。

[0118] 实施方式19:根据实施方式1-18之一所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物提供50%-95%的结垢沉积抑制。

[0119] 实施方式20:根据实施方式1-19之一所述的方法,其中所述至少一种磺化化合物在分散性测试中提供50%-95%的结垢沉积抑制。

[0120] 实施方式21:根据实施方式1-20之一的方法,其中没有引入磺化化合物的相同条件下的工艺设备相比,引入至少一种磺化化合物抑制了工艺设备的结垢沉积。

[0121] 实施方式22:一种包含至少一种磺化化合物的组合物,用于抑制与工艺设备接触的结垢沉积,所述至少一种磺化化合物包含以下一般结构:

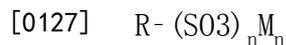


[0123] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基;

[0124] M是H、碱金属、碱土金属、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物;和

[0125] n的范围为从1至约6。

[0126] 实施方式23:一种包含至少一种磺化化合物的组合物,用于抑制与工艺设备接触的结垢沉积,所述至少一种磺化化合物包含以下一般结构:



[0128] 其中R是选自直链或支链烷基、芳族基、环基、烷芳基、芳烷基或烯基及其混合物的烃基;

[0129] M是H、碱金属、碱土金属、铵阳离子、烷基铵阳离子或其混合物;和

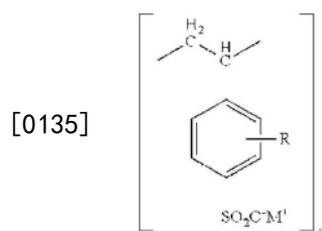
[0130] n的范围为从1至约6。

[0131] 实施方式24:根据实施方式22-23中任一项所述的组合物,其中所述结垢至少包含铵盐。

[0132] 实施方式25:根据实施方式22-24之一所述的组合物,其中结垢至少包含硫酸铵(NH₄)₂SO₄、氯化铵(NH₄Cl)、硝酸铵(NH₄NO₃)、磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄)、磷酸二铵(NH₄)₂HPO₄、磷酸铵(NH₄)₂HPO₄或其混合物。

[0133] 实施方式26:根据实施方式22-25之一所述的组合物,其中所述至少一种磺化化合物包含磺化脂肪酸、硫化油、硫化脂肪酸、萘磺酸甲醛、萘磺酸共聚物、磺酸、十二烷基苯磺酸、苯乙烯磺酸盐聚合物和木质素磺酸金属盐或其组合。

[0134] 实施方式27:根据实施方式22-26之一所述的组合物,其中所述至少一种磺化化合物包含具有以下一般结构的苯乙烯磺酸盐聚合物:



[0136] 其中M为氢、碱金属或铵或其混合物,R为氢、烷基芳基、烷基芳基、芳烷基,R可含有杂原子,n为整数。

[0137] 实施方式28:根据实施方式22-27之一的组合物,其中磺化化合物为所述组合物的约1ppm至3000ppm。

[0138] 实施方式29:根据实施方式22-28中任一项所述的组合物,其中所述组合物还包含一种或更多种其他防垢剂或分散剂、聚合抑制剂、腐蚀抑制剂、乳化剂或其任何组合。

[0139] 实施方式30:一种组合物,其包含:

[0140] 流体;以及

- [0141] 至少一种如实施方式22-29之一中的磺化化合物。
- [0142] 实施方式31:实施方式30的组合物,其中流体与盘管、热交换器、传输线交换器、急冷器或塔器、熔炉、分离塔分馏器、蒸发器、结晶器或其组合接触。
- [0143] 实施方式32:根据实施方式30-31之一所述的组合物,其中所述流体至少包含铵盐。
- [0144] 实施方式33:根据实施方式30-31之一所述的组合物,其中所述流体至少包含硫酸铵、氯化铵或其混合物。
- [0145] 实施方式34:根据实施方式30-33之一所述的组合物,其中流体温度为约10°C至101°C。
- [0146] 实施方式35:一种处理过的工艺设备,包括:
- [0147] 包括金属表面的工艺设备;和
- [0148] 包含实施方式21-31中之一所述的磺化化合物的流体源,其中所述金属表面的至少一部分与所述流体源接触。
- [0149] 实施方式36:根据实施方式35所述的处理过的工艺设备,其中所述工艺设备包含铁或铁合金。
- [0150] 实施方式37:根据实施方式36所述的处理过的工艺设备,其中铁合金包含碳钢、不锈钢、镍-铬-铁合金或其他合金。
- [0151] 实施方式38:根据实施方式35-37中之一所述的处理过的工艺设备,其中金属容器包含盘管、热交换器、传输线交换器、急冷器或塔器、熔炉、分离塔分馏器、蒸发器、结晶器或其组合。
- [0152] 实施方式39:根据实施方式35-38中之一所述的处理过的工艺设备,其中所述流体包含至少包含铵盐的结垢。
- [0153] 实施方式40:根据实施方式35-39中任一项所述的处理过的工艺设备其中所述结垢包含硫酸铵、氯化铵或其混合物。
- [0154] 实施方式41:根据实施方式1-40之一中所述的磺化化合物在抑制铵盐的结垢中的用途。
- [0155] 实施例
- [0156] 以下实施例旨在说明本发明的不同方面和实施方式,而不应被认为限制本发明的范围。应当认识到,在不脱离权利要求的范围的情况下,可以在不遵循本文描述的实验性实施方式的情况下进行各种修改和改变。
- [0157] 实施例1
- [0158] 为了确定各种分散剂的有效性,从丙烯腈设备的硫酸铵蒸发/浓缩系统中提取了硫酸铵结垢样品,其中包括催化剂细粉尘和聚合物。将结垢样品干燥并研磨成粉末。将各种分散剂溶解在水或极性溶剂中。
- [0159] 将表1所示的各种分散剂分别添加到单独的试管中。每个试管含有10ml工艺用水(75.5wt%水、15.4wt%硫酸铵、8.2wt%聚合物、0.9wt%丙烯腈和0.3wt%其他材料,包括催化剂细粉),0.05克从硫酸铵结垢和各种剂量的分散剂。混合各试管中的内容物,并使其在环境温度(例如至25-30°C)下静置。报告的数据为试管中内容物沉淀所需的时间。具有上述所有内容但没有分散剂的试管作为空白。测试的各种分散剂的剂量为200ppm、400ppm、

800ppm和1600ppm。

[0160] 测试的各种分散剂如表1所示。结果是对于每种测试的分散剂而言,每个管中的内容物沉淀所需的时间,如图2所示。沉淀时间越长,分散剂的分散性能越好。

[0161] 表1.

编号	分散剂	剂量
1	萘磺酸盐共聚物)	50 ppm~1600 ppm
2	苯乙烯磺酸盐聚合物	50 ppm~1600 ppm
[0162] 3	聚丙烯酸酯共聚物	50 ppm~1600 ppm
4	膦甲基二胺钠盐与丙烯酸酯聚合物	50 ppm~1600 ppm
5	羧酸盐)	50 ppm~1600 ppm
6	阴离子丙烯酸聚合物	50 ppm~1600 ppm

[0163] 如上述图2所示,与空白分散剂和其他测试分散剂相比,苯乙烯磺酸盐聚合物(2)和萘磺酸盐共聚物(1)显示出最佳的结垢分散能力。

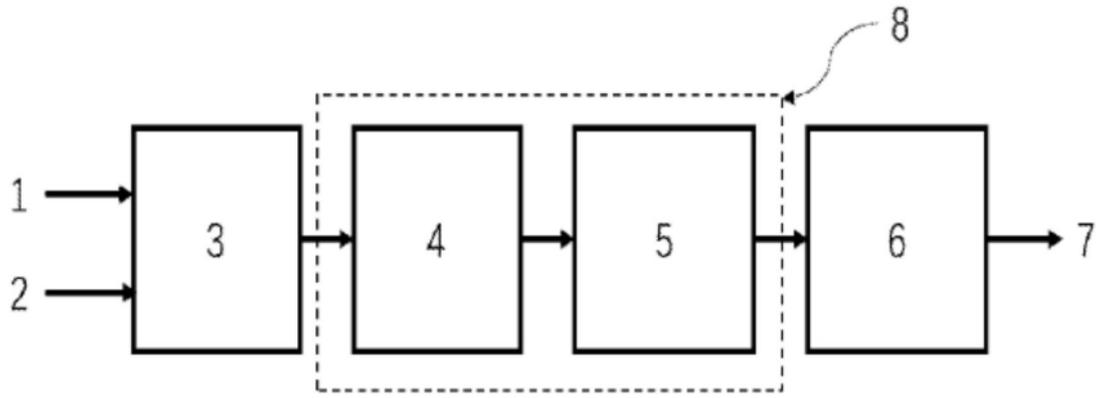


图1

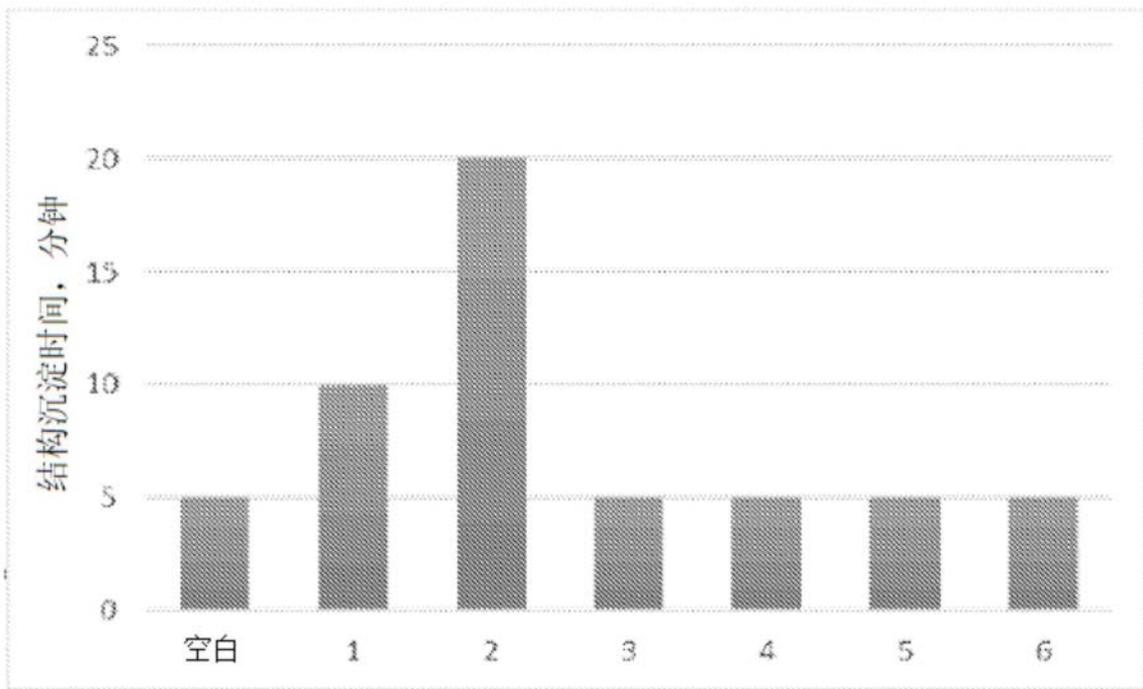


图2