



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94107845.0

[51]Int.Cl⁵

C10G 29/20

[43]公开日 1995年5月24日

[22]申请日 94.7.1

[30]优先权

[32]93.7.1 [33]JP[31]189249/1993

[71]申请人 栗田工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 田中浩一 入江胜利

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于石油化学加工的防垢剂

[57]摘要

本发明涉及由授氢氢化芳族化合物组成的用于石油化学加工的防垢剂。本发明防垢剂易于处理，便宜，对加工过程无反作用，具有出色的防止污垢形成的作用，并且能在良好稳定性下连续使设备操作一段长时间。

(BJ)第 1456 号

1. 用于石油化学加互的防垢剂含有授氢氢化芳族化合物。

2. 按照权利要求1所说的用于石油化学加互的防垢剂, 其中, 授氢氢化芳族化合物是选自下列一组化合物的一种化合物: 1, 2, 3, 4, -四氢化萘、9, 10-二氢菲、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢菲和氢化三联苯。

3. 按照权利要求1所说的用于石油化学加互的防垢剂, 其中, 所说的防垢剂含有分散淤渣用的分散剂。

4. 按照权利要求3所说的用于石油化学加互的防垢剂, 其中, 所说的分散淤渣用的分散剂至少选自下列一组化合物中的一种: 聚烷基(甲基)丙烯酸酯和多亚乙基多胺环烷酸酰胺的混合物、琥珀酸酰胺衍生物、硫代磷酸酯衍生物或它的环氧乙烷加成物以及苯乙烯和马来酸酯的共聚物。

5. 防止在石油化学装置中生垢的方法, 其中包括将权利要求1所说的防垢剂加到供应给生垢的石油化学加互过程的互作流体之中。

6. 按照权利要求5所说的防止在石油化学装置中生垢的方法, 其中, 将用于石油化学加互的防垢剂以 0.5到50, 000毫克/升范围的量加到互作流体之中。

7. 按照权利要求5所说的防止在石油化学装置中生垢

的方法,其中,将用于石油化学加工的防垢剂在形成污垢的装置进入石油化学设备之前连续地添加于互作流体之中。

8. 按照权利要求5所说的防止在石油化学设备中生垢的方法,其中,将用于石油化学加工的防垢剂添加于石油化学设备的互作流体的原料槽中。

9. 按照权利要求5所说的防止在石油化学设备中生垢的方法,其中,所说的石油化学设备是乙烯设备。

10. 按照权利要求5所说的防止在石油化学设备中生垢的方法,其中,所说的防垢剂含有用于分散淤渣的分散剂。

11. 按照权利要求10所说的防止在石油化学设备中生垢的方法,其中,所说的用于分散淤渣的分散剂至少选自下列一组药剂中的一种:聚烷基(甲基)丙烯酸酯和多亚乙基多胺环酸酰胺的混合物、琥珀酸酰胺衍生物、硫代磷酸酯衍生物或它的环氧乙烷加成物以及苯乙烯和马来酸酯的共聚物。

用于石油化学加工的防垢剂

本发明涉及一种用于石油化学加工的新型防垢剂。特别涉及一种用于石油化学加工的防垢剂，该防垢剂能有效地防止在石化工厂的工艺过程中诸如在乙烯生产厂的精制过程中生成污垢。

在石油化学工厂诸如乙烯生产厂中，对含有链烯烃诸如乙烯和丙烯以及二烯属烃诸如丁二烯的流体进行蒸馏，在这样流体的蒸馏过程中，该流体必然用热加以改性，通过热而形成淤渣，例如在预热换热器或再沸器中，而这样形成的淤渣就粘附在预热换热器或再沸器的传热面上；或者粘附到管路的表面上而形成污垢。

作为污垢形成的机理有下列已知的现象：

在石油化学加工过程中，在工艺流体中的有机化合物诸如不饱和烃中像链烯烃和二烯属烃那样的化合物易于氧化，这些化合物由于溶解氧而导致在工艺流体中氢过氧化物的生成，该氢过氧化物然后受热分解，特别是在有带催化活性的物质诸如金属的存在下形成酮、醛、羧酸等，这些化合物被聚合而形成低聚物和聚合物淤渣。

因此，使用抗氧化剂诸如酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂、聚合抑制剂诸如肟类抑制剂和亚硝基抑制

剂、防止形成淤渣和沉淀物粘结的分散剂以及与这些药剂结合使用的药剂在石油化学加工过程中作为防垢剂，其目的就在于防止如上所述的污垢。例如：
(1)由苯胺和叔丁基儿茶酚结合而组成的防垢剂〔日本特许公报、昭和59(1984)-24138;〕(2)由亚硝基苯酚组成的防垢剂〔日本特许公开、平成3(1991)-350147〕；(3)由亚硝基化合物组成的防垢剂〔日本特许公报，平成4(1992)-26639〕以及(4)由胺类化合物组成的防垢剂〔日本特许公开，昭和64(1989)-13041〕均已公开了。

然而，因为这些防垢剂直接加于操作过程中，它们的缺点是：使产品着色；形成不适宜的副产物；进而它们不易处理；这些防垢剂贵；其防垢效果不充分，从而，在连续操作一段长时间诸如两年或更长时间中出现问题。

如上所述，常用防垢剂往往不令人满意，因此，人们强烈希望发展一种用于石油化学加工的防垢剂，该防垢剂易于处理；便宜；对工艺过程没有反作用；在防止污垢形成上具有出色效果以及在良好稳定性下能连续操作一段长时间。

本发明目的在于：提供一种用于石油化学加工

的防垢剂，该防垢剂克服用于石油化学加工的惯用防垢剂的缺点，易于处理，便宜，对于加工过程无副作用，在防止污垢形成上显示出出色效果，能够使设备在良好稳定性下连续操作一段长时间。

本发明人在发展具有上述优良性能的用于石油化学加工的防垢剂上作了广泛而深入的研究。如本研究结果所示那样，发现本发明目的能通过含有授氢氢化芳族化合物而达到，本发明就是在此发现上得以完成的。

因此，本发明提供一种用于石油化学加工的含有授氢氢化芳族化合物的防垢剂。

本发明也提供一种防止在石油化学设备中生成污垢的方法，该方法包括：将上述用于石油化学加工的防垢剂加到供应给生垢的石油化学加工过程的互作流体中。

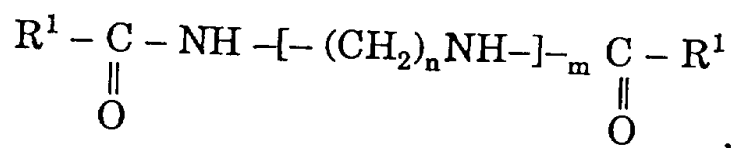
本发明另一些目的，特性和优点在以下说明中将更加完全清楚。

如上所述，污垢的形成是在互作流体中通过自由基链反应由诸如链烯烃和二烯属烃的不饱和烃的氧化所致。在本发明中用作防垢剂的授氢氢化芳族化合物具有如下功能：通过对在氧化中产生的基团授与

质子而使链反应中止和有效地防止生垢。作为授氢氢化芳族化合物的例子包括：1, 2, 3, 4, -四氢化萘、9, 10-二氢菲、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 -八菲和氢化三联苯，这些化合物可单独使用或二种或二种以上化合物结合起来使用。

在本发明防垢剂中，除氢化芳族烃之外，还可按照需要使用常规防垢剂，诸如：像胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂那样的抗氧化剂、像肟类抑制剂和亚硝基抑制剂那样的聚合抑制剂、金属减活化剂以及各种分散剂。分散剂将有机淤渣和无机淤渣分散于加互流体中，并防止沉淀物粘结到传热器或管路表面上。分散剂包括：

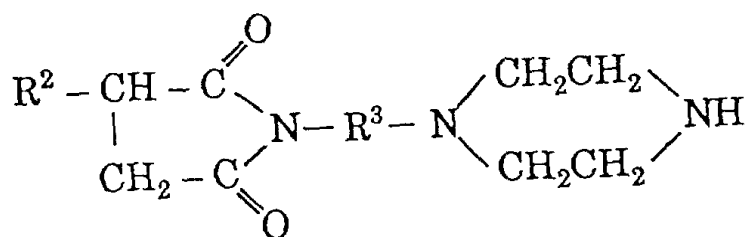
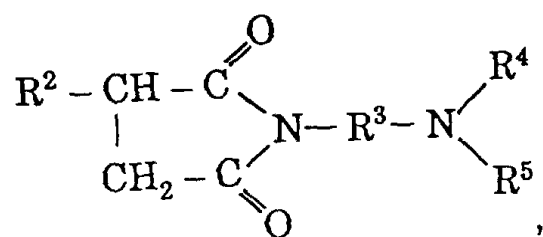
(1) 具有分子量为约1000到10000的聚烷基(甲基)丙烯酸酯和由下列通式所表示的多亚乙基多胺环烷酸酰胺的混合物：



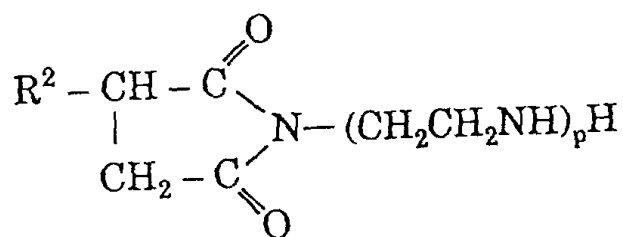
其中， R^1 代表具有10到15个碳原子的烃基团、 n 代表1到5的整数，最好是1到3， m 代表1到10的整数，最好1到3，混合物中各化合物的重量比在90:10到10:90

范围内；

(2) 由下列通式之一所表示的琥珀酰亚胺衍生物：



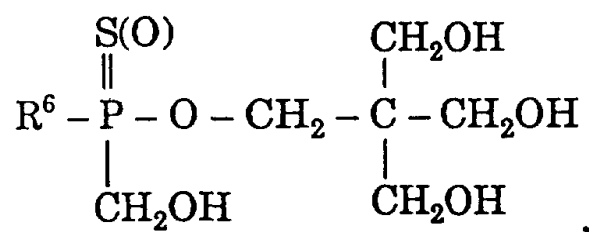
和



其中， R^2 表示具有原子量为400到3000的聚丁烯

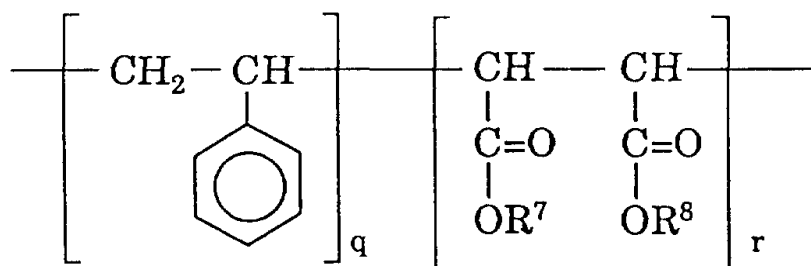
基团， R^3 表示具有1到5个碳原子、最好为1到3个碳原子的亚胺基团， R^4 和 R^5 表示各为氢原子或具有碳原子为1到5、最好1到3个碳原子的烷基团， P 代表1到10的整数。

(3) 由下列通式所代表的硫代磷酸酯衍生物或者是它的环氧乙烷加成物：



其中， R^6 是具有原子量为500到2000的聚丁烯基团；以及

(4) 具有原子量为10,000到1,000,000的苯乙烯和马来酸酯共聚物，其代表通式如下：



其中， R^7 和 R^8 各代表具有12到18个碳原子的直链或支链烷基或链烯基， q 和 r 代表数字，该数字表示两

种单元的摩尔比 (q: r) 在 1: 9 到 9: 1 范围内, 可按照需要使用二种或两种以上的分散剂。

用于上述分散剂(1)的聚烷基(甲基)丙烯酸酯的例子包括具有碳原子数为 5 到 18 烷基的烷基(甲基)丙烯酸酯均聚物, 通过两种或两种以上所说的烷基(甲基)丙烯酸酯的共聚合作用获得的共聚物, 以及通过一种或一种以上所说的烷基(甲基)丙烯酸酯同一种或一种以上的具有烯的不饱和键的不饱和单体诸如 N-乙烯基-2吡咯烷酮和二乙氧乙基(甲基)丙烯酸酯的共聚合作用而获得的共聚物。

在防垢剂中的各种组分的量按照需要使用, 诸如抗氧化剂, 聚合的抑制剂、金属减活化剂和分散剂都不特别予以限制, 只要适当加以选择即可。加入本发明防垢剂的互作流体也不特别加以限制, 本发明防垢剂可加于任何种类的待处理的油中, 在该油中, 在石油化学加工中进行处理时形成污垢。本发明防垢剂最好施加于在预热交换器或在蒸馏塔中的再沸器内处理的互作油中, 诸如在乙烯装置上的脱丙烷器、脱乙烷器、脱丁烷器或者冷凝汽提塔中。

以下对施加本发明防垢剂的最佳方法例进行说明。将授氢氢化芳族化合物和其它组分诸如其它防

垢剂以及按照需要另外使用的附加组分溶解于适当的溶剂中，以便配制成具有浓度约0.5到60(重量)%的溶液。将如此配制的溶液连续地添加于在石油化学加工中形成污垢的装置中，诸如热交换器、再沸器或管路；或者一次全量地加到原料油槽中。本发明防垢剂在互作流体中的添加量一般按照互作流体量每升0.5到50000毫克的范围加以选择，最好30到200毫克。

因为本发明防垢剂具有防垢的出色性能，因此使设备在良好稳定性下连续操作一段长时间诸如二年到三年成为可能，与常规防垢剂相对比，后者连续操作时间仅三个月。结果可期望节能和减低维修费用，进而可防止伴随着突发事件所引起的停工。

总结本发明优点如下：用于石油化学加工的防垢剂易于处理，便宜，对加工过程无反作用，在防止形成污垢上显示出出色的效果，使设备在良好稳定性下连续操作一段长时间成为可能，并且节能和降低维修费用。

参考下列实施例将对本发明更加易于理解，然而，这些实施例用于阐述本发明而不能被认为是限制本发明范围。

实施例1到6和比较例1到4如下：

将示于表1的各种类和各数量的药剂加到取自一个正在运转中装置的脱丙烷器底部流体中，将该混合物倒入SUS 304不锈钢制200毫升高压釜中，在100℃下处理20小时，然后在减压下蒸馏该被处理流体，干燥后得到蒸发残渣量(形成的聚合物量)。污垢形成的抑制率是按照上述所得值对得自不含上述药剂的相应值的比率计算，用来估价其防垢性能。

在表1中，所用分散剂是具有原子量为15000的苯乙烯和马来酸酯的共聚物以及以TBC表示的叔丁基儿茶酚。

比较例1和2在污垢形成的抑制率上显示良好结果，然而，对位一硝基-0-甲酚实际上不能使用，因为它在处理上有问题。

表 1

	药 剂		聚合物形成量(全部流体的重量%)	抑制率(%)
	种 类	用量(mg/kg)		
实施例1	1, 2, 3, 4 -四氢化萘	10	0.030	90
实施例2	1, 2, 3, 4 -四氢化萘	20	0.026	92
实施例3	1, 2, 3, 4 -四氢化萘 分散剂	10 10	0.006	98
实施例4	1, 2, 3, 4 -四氢化萘 分散剂	20 20	0.003	99
实施例5	9, 10 -二氢菲 分散剂	20 20	0.004	99
实施例6	氢化三联苯 分散剂	10 20	0.004	99
比较例1	对位一硝基-0-甲酚	10	0.016	95
比较例2	对位一硝基-0-甲酚	20	0.006	98
比较例3	苯 胺 TBC 分散剂	5 5 10	0.096	70
比较例4	苯 胺 TBC 分散剂	10 10 20	0.064	80

注:当不加药剂时,污垢的形成量是全部流体量的0.320(重量)%。