



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101899327 A

(43) 申请公布日 2010.12.01

(21) 申请号 200910085753.6	<i>C08L 35/00</i> (2006.01)
(22) 申请日 2009.05.27	<i>C08K 5/18</i> (2006.01)
(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司	<i>C08K 5/103</i> (2006.01)
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦	<i>C08K 5/17</i> (2006.01)
	<i>C08K 5/3475</i> (2006.01)
	<i>C08K 5/46</i> (2006.01)

(72) 发明人 赵光辉 齐泮仑 西晓丽 关旭  
 李建忠 秦丽华 王桂芝 崔锡红  
 马建英 何玉莲 王熺 贾云刚  
 董平 葛腾杰 衣学飞 李小军  
 刘庆华

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司 11013  
 代理人 谢小延

(51) Int. Cl.  
*C10G 75/04* (2006.01)  
*C10G 9/16* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

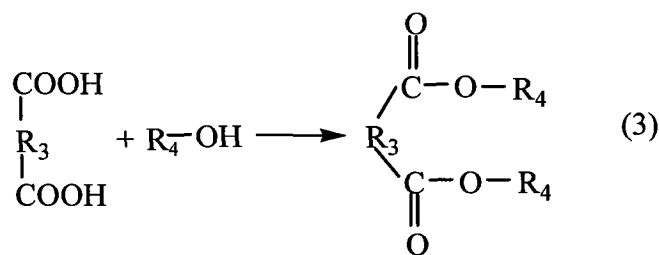
(54) 发明名称  
 一种高温设备阻焦剂及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种高温设备阻焦剂及其制备和应用,按重量比由聚链烯基琥珀酰亚胺酯化物 55~95%、抗氧剂 3~25%和金属钝化剂 2~20%按常规的方法合成的;有机溶剂为原料总重量的 50%;抗氧剂是 2,6-二叔基苯酚、烷基二苯胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、对,对'-二异辛基二苯胺、N-苯基- $\alpha$ -萘胺、四[ $\beta$ (3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯中的一种或几种;金属钝化剂是 N,N'-二亚水杨丙二胺、苯三唑衍生物、噻二唑衍生物中的一种或几种;有机溶剂为芳烃、柴油或溶剂油;聚链烯基琥珀酰亚胺酯化物是聚链烯基琥珀酰亚胺、醛类及多元酯化物制备而成;阻焦效果好、热稳定高、适用温度范围广、无腐蚀。

CN 101899327 A

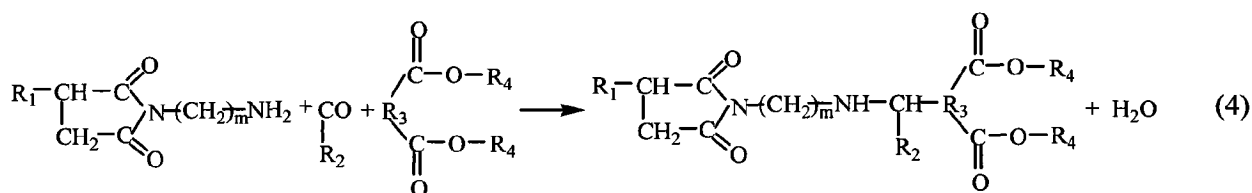




$\text{R}_3$  是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的烃基 ;  $\text{R}_4$  是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$  的烃基 ;

c 聚烯基琥珀酰亚胺酯化物的制备

将制备出的式 (2) 所示的聚烯基琥珀酰亚胺类化合物在交连剂的作用下与式 (3) 所示的酯类化合物发生反应, 胺类化合物与交连剂的摩尔比 1.0 ~ 1.5 : 1, 胺类化合物与聚烯基琥珀酰亚胺酯化物的摩尔比 1.0 ~ 1.4 : 1, 2 ~ 6 小时后得到结构通式 (1) 的聚链烯基琥珀酰亚胺酯化物, 反应方程式如式 (4) 所示 :



$\text{R}_2$  是 H 或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  的烃基。

3. 根据权利要求 1 所述的高温设备阻焦剂的应用, 其特征在于 : 用于石油炼制和石油化工加工过程的高温设备阻焦, 应用方法是向工作介质中加入 10 ~ 500  $\mu\text{g/g}$  的阻焦剂。

4. 根据权利要求 1 所述的高温设备阻焦剂的应用, 其特征在于 : 用于常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化、加氢精制、渣油加氢、延迟焦化、减黏裂化或乙烯裂解加工过程的阻焦。

## 一种高温设备阻焦剂及其制备和应用

### 发明领域

[0001] 本发明属于化学添加剂领域,涉及一种阻焦剂,尤其涉及一种可抑制和延缓石油炼制和石油化工加工过程中高温设备结焦的阻焦剂及其制备和应用。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着世界原油质量的日趋重质化和劣质化,用于石油炼制和石油化工加工过程的原料逐渐变重变差,导致加工条件变得更加苛刻,设备结焦问题日益突出。尤其是常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化、加氢精制、渣油加氢、延迟焦化、减黏裂化或乙烯裂解等装置的某些高温设备(如管线、反应器、加热炉管、换热器、裂解炉等)很容易形成结焦和积垢,造成管道或设备的堵塞,迫使装置停产,极大得影响了装置的安全、平稳、长周期、满负载运行,使装置的经济效益得不到充分的发挥。

[0003] 目前,解决设备结焦问题的方法主要有两种,一种是改进工艺及设备的方法:这种方法主要是通过增加辅助设备,改善工艺流程和操作条件,控制原料性质指标来缓解结焦问题的;另一种是化学方法:通常是在原料中加入一定量的化学助剂来抑制或延缓焦垢在设备表面的形成。由于化学法具有操作简单、加注方便、资金投入少、回收周期短等优点,使其成为解决设备结焦问题的最有效方法。目前,国内外针对常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化和加氢精制等较低温度的结焦问题已出现了大量的研究报告和专利,并成功地获得了工业应用。而针对延迟焦化、减黏裂化和乙烯裂解等高温设备结焦问题,国外从 20 世纪 70 年代就开始研究,已出现相当数量的阻焦剂专利。国内近年来也开展了一些工作,但由于结焦部位温度高,一般的阻焦剂都会在高温条件下分解而失效,因此适用于高温设备阻焦剂的开发一直是困扰研发人员的难题。

[0004] 大量的研究和工业试验结果证明:在石油炼制和石油化工加工过程中,使用阻焦剂对抑制和延缓设备的结焦积垢,保证装置的安全、长周期运行具有积极的作用。过去使用酚类和胺类等抗氧剂作为自由基终止剂,来抑制自由基聚合反应的发生;使用石油磺酸盐作为清净剂对已黏附在设备上的垢进行清洗;使用聚链烯基琥珀酰亚胺作为分散剂来抑制固体颗粒的沉积;或是将其复配使用。如已有技术中 USP3235484 和 USP4883886 公开了聚链烯基琥珀酰亚胺的制备方法。USP3172892、USP5292425、USP4897086 和 USP4578178 中使用聚链烯基琥珀酰亚胺或其复配物用于对形成的焦垢起增溶和分散作用。但该类产品的耐高温性能较差,在大于 250℃ 的条件下将会逐渐分解而失去作用。USP5211834 和 USP5211835 中在聚链烯基琥珀酰亚胺中引入了硼原子,提高了其耐温性能,但带入了有些装置不能使用的金属硼。

[0005] 磷化物具有改善金属表面性质和抑制焦垢沉积的作用。USP4105540 和 USP5460712 中使用烯基磷酸酯或芳基磷酸盐或多芳基磷酸酯作为阻焦剂。USP5139643 和 USP4578178 公开了用聚链烯基琥珀酰亚胺磷酸酯化物和聚烯基硫代磷酸酯化物来抑制焦垢的形成。但该类产品的合成的过程中使用了三氯化磷或五硫化二磷,它们储存困难,且在合成的过程中有酸性气体放出,对设备要求高,有腐蚀性,同时也污染了环境。





## 具体实施方式

[0038] 为了详细地说明本发明提供的新型化合物及其制备和应用方法,下面举了几个实例,但这些实施例并不能限制本发明的范围。

[0039] 聚烯基琥珀酰亚胺酯化物的制备。

[0040] a 聚烯基琥珀酰亚胺类化合物的制备

[0041] 在装有温度计、搅拌器和分液漏斗的烧瓶内按 0.9 ~ 1.5 : 1 摩尔比加入聚链烯基琥珀酸酐和伯胺化合物,启动搅拌后逐渐升温,用分液漏斗滴加伯胺化合物,升温至 100 ~ 160℃后持续搅拌 1 ~ 4h,反应结束后粗产品经过减压蒸馏即得到聚烯基琥珀酰亚胺产品,结果见表 1。其中表 1 中的实验编号就是聚烯基琥珀酰亚胺产品的代号。

[0042] b 酯类化合物制备

[0043] 在装有温度计、搅拌器和水分离器的烧瓶内按 2.0 ~ 2.5 : 1 摩尔比加入酸和醇类化合物,然后添加 150 ~ 250%的(酸和醇的质量)溶剂甲苯和 0.7 ~ 1.5%的(酸和醇的质量)催化剂,然后启动搅拌,升温至 108 ~ 140℃,反应 1 ~ 5h 后直至水分离器中不再有水分出为止。然后放出分离器中的水,通过分离器蒸出溶剂甲苯。然后用碳酸钠和水溶液洗涤,蒸馏得到酯类化合物,结果见表 2。其中表 2 中的实验编号就是酯类化合物的代号。

[0044] c 聚烯基琥珀酰亚胺酯化物的制备

[0045] 在烧瓶中按 1.0 ~ 1.5 : 1 摩尔比加入胺类化合物和交连剂,然后添加 100 ~ 200% (原料质量)的溶剂,启动搅拌,开始升温。当反应体系出现回流时开始滴加酯化合物,胺类化合物与聚烯基琥珀酰亚胺酯化物的摩尔比 1.0 ~ 1.4 : 1,反应 2 ~ 8 小时后得到大量的粘性物质,抽滤并用乙醚洗涤,加热干燥得到聚烯基琥珀酰亚胺酯化物,结果见表 3。其中表 3 中的实验编号就是聚烯基琥珀酰亚胺酯化物的代号。

[0046] 为了说明本发明的高温设备阻焦剂的效果,我们利用传热原理建立起了一套动态评价装置。其过程是让流体连续的通过测试管,开始时由于焦垢尚未在测试管内表面沉积,此时总传热热阻只是不锈钢管壁的传热热阻。如果保持测试管内流体流量、入口温度和加热炉恒定时,随着装置运行,焦垢在测试管内壁逐渐形成,此时的总传热热阻为不锈钢管壁传热热阻和焦结传热热阻之和,因而加热炉传给流体的热量就会减少,从而出口温度就会逐渐下降,直到达到一个新的热平衡状态。由于阻焦剂的加入会抑制和延缓焦垢的形成,从而减缓了出口温度的下降速度,因此通过测流体的出口温度差就可以判断出阻焦效果的优劣,结果见表 4。

[0047] 阻焦率 =  $(\Delta T_{\text{空}} - \Delta T_1) / \Delta T_{\text{空}} \times 100\%$

[0048] 式中  $\Delta T_{\text{空}}$ ——不加阻焦剂时流体出口温度变化。

[0049]  $\Delta T_1$ ——加阻焦剂时流体出口温度变化。

[0050] 评价所用原料油是易结焦的减压渣油,选用了聚烯基琥珀酰亚胺酯化物当作阻焦剂的有效组分使用。另外所用其它原料的简称如下。

[0051] WAK : 烷基二苯胺 ; XAK : 对,对' - 二异辛基二苯胺 ; DZK : 四 [  $\beta$  (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸 ] 季戊四醇酯 ; SBD : N, N' - 二亚水杨丙二胺 ; BYD : 苯三唑衍生物 ; SYD : 噻二唑衍生物。

[0052] 从表 4 可见,本发明的阻焦剂具有分散、增溶、终止自由基反应和钝化金属离子的

作用,同时对设备粗糙面的有一定的润滑作用,能够防止聚合物的黏附和固体颗粒的沉积。同时能够在 450℃ 以上的条件下正常使用,可广泛用于石油炼制和石油化工加工过程中高温、高压等苛刻的工况条件,对设备、生产工艺及产品质量无不良影响。

[0053] 表 1 聚烯基琥珀酰亚胺类化合物制备

[0054]

实验 编号	反应原料			反应 温度 ℃	反应 时间 h	
	琥珀酸酐类化合物	加入量 mol	二胺类化合 物			加入量 mol
AH-1	聚异丁烯基琥珀酸酐	0.022	乙二胺	0.02	120	2.0
AH-2	聚异丁烯基琥珀酸酐	0.022	1.4-丁二胺	0.02	130	2.5
AH-3	聚异丁烯基琥珀酸酐	0.022	1.6-己二胺	0.02	140	3.0
AH-4	聚异丁烯基琥珀酸酐	0.022	苯二胺	0.02	150	3.5
AH-5	聚异丁烯基琥珀酸酐	0.024	1.4-丁二胺	0.024	150	5.0
AH-6	聚异丁烯基琥珀酸酐	0.024	1.6-己二胺	0.024	160	6.0
AH-7	聚丁烯基琥珀酸酐	0.02	乙二胺	0.02	130	2.5
AH-8	聚丁烯基琥珀酸酐	0.02	1.4-丁二胺	0.02	140	3.0
AH-9	聚丁烯基琥珀酸酐	0.02	1.6-己二胺	0.02	150	3.5
AH-10	聚丁烯基琥珀酸酐	0.02	苯二胺	0.02	160	4.0
AH-11	聚丁烯基琥珀酸酐	0.022	乙二胺	0.02	160	5.0
AH-12	聚丁烯基琥珀酸酐	0.022	1.6-己二胺	0.02	160	6.0

[0055]

[0056] 表 2 酯类化合物制备

[0057]



实验 编号	反应原料								反应 温度 ℃	反应 时间 h
	酸类化 合物	加量 mol	醇类 化合 物	加量 mol	溶剂	加量 g	催化剂	加量 g		
ZH-1	丙二酸	0.1	癸醇	0.1	甲苯	80	硫酸	0.4	110	5
ZH-2	丁二酸	0.105	辛醇	0.1	甲苯	76	硫酸	0.35	115	4.5
ZH-3	戊二酸	0.11	庚醇	0.1	甲苯	70	硫酸	0.30	120	4
ZH-4	己二酸	0.115	己醇	0.1	甲苯	65	硫酸	0.25	125	3.5
ZH-5	辛二酸	0.12	戊醇	0.1	甲苯	57	硫酸	0.25	130	3
ZH-6	壬二酸	0.125	丁醇	0.11	甲苯	45	硫酸	0.25	135	2
ZH-7	丙二酸	0.125	丁醇	0.11	二甲苯	50	对甲苯 磺酸	0.25	135	1
ZH-8	丁二酸	0.12	戊醇	0.11	二甲苯	56	对甲苯 磺酸	0.30	130	2
ZH-9	戊二酸	0.115	己醇	0.1	二甲苯	62	对甲苯 磺酸	0.30	125	3
ZH-10	己二酸	0.11	庚醇	0.1	二甲苯	68	对甲苯 磺酸	0.35	120	3.5
ZH-11	辛二酸	0.105	辛醇	0.1	二甲苯	74	对甲苯 磺酸	0.35	115	4
ZH-12	壬二酸	0.1	癸醇	0.1	二甲苯	85	对甲苯 磺酸	0.40	110	5

[0058] 表3 聚烯基琥珀酰亚胺酯化物的制备

[0059]

实验 编号	反应原料								反应 时间 h
	胺类化 合物	加量 mol	酯类化 合物	加量 mol	交连剂	加量 g	溶剂	加量 g	
CH-1	AH-1	0.1	ZH-1	0.09	苯甲醛	0.1	甲苯	96	2
CH-2	AH-2	0.11	ZH-2	0.10	丁醛	0.1	甲苯	106	3
CH-3	AH-3	0.12	ZH-3	0.11	苯甲醛	0.1	甲苯	114	4
CH-4	AH-4	0.13	ZH-4	0.12	戊醛	0.1	环己烷	120	5
CH-5	AH-7	0.14	ZH-5	0.12	苯甲醛	0.1	环己烷	132	6
CH-6	AH-8	0.15	ZH-6	0.13	辛醛	0.1	环己烷	135	7
CH-7	AH-9	0.14	ZH-7	0.12	苯甲醛	0.1	环己烷	128	8
CH-8	AH-10	0.13	ZH-8	0.11	壬醛	0.1	环己烷	121	7
CH-9	AH-4	0.12	ZH-9	0.10	丁醛	0.1	甲苯	116	4
CH-10	AH-8	0.11	ZH-10	0.09	戊醛	0.1	甲苯	119	6
CH-11	AH-10	0.1	ZH-11	0.09	辛醛	0.1	甲苯	113	2
CH-12	AH-1	0.1	ZH-12	0.09	苯甲醛	0.1	甲苯	123	3

[0060] 表4阻焦剂效果评价

[0061]

[0062]

阻焦剂实例中各组分加量, %														
实例编号		实例1	实例2	实例3	实例4	实例5	实例6	实例7	实例8	实例9	实例10	实例11	实例12	
阻焦剂组成	聚烯基琥珀酰亚胺酯化物	CH-1	55					75					15	
		CH-2		65				10				8		
		CH-3			30					8				35
		CH-4			40			15				24		
		CH-5				15				32				
		CH-6					20					80		5
		CH-7				40				10			12	
		CH-8		20				25					26	
		CH-9					10				60			16
		CH-10				20				15				
		CH-11					30				15			9
		CH-12	20					20						
	抗氧化剂	WAK	10					12		20		13	10	3
		XAK		10				8	9		8			12
		DZK			13	21	25		6		12			
	金属钝化剂	SBD	15					7		15		7	12	3
		BYD		5			5	3	10				8	2
		SYD			17	4	10		5		5			
阻焦率, %		51.8	62.7	73.8	84.7	87.6	70.1	77.2	64.9	81.5	56.3	58.9	67.7	