



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104560107 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201310503479. 6

(22) 申请日 2013. 10. 24

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

US 2005109675 A1, 2005. 05. 26,
CN 103100240 A, 2013. 05. 15,
吴艳金等. 聚硼硅氧烷的制备及应用研究进
展. 《高分子通报》. 2012, (第 2 期), 第 94-98
页.

审查员 郑晓晓

(72) 发明人 王鑫 刘纾言 孙鹏

(51) Int. Cl.

B01D 19/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103127748 A, 2013. 06. 05,
CN 102649021 A, 2012. 08. 29,
CN 101780382 A, 2010. 07. 21,
WO 02072226 A2, 2002. 09. 19,
JP 2009262080 A, 2009. 11. 12,
US 4329528 A, 1982. 05. 11,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种耐高温延迟焦化消泡剂组合物及其制备
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种耐高温延迟焦化消泡剂组合物及其制备方法,该消泡剂由聚硼硅氧烷、乙基纤维素、含氟聚硅氧烷、甘油型树枝状聚醚、聚对苯二胺、高碳醇和溶剂复合而成。本发明的消泡剂制备方法是将对苯二胺分散于高碳醇中,在 10 ~ 30℃的水域中搅拌 1 ~ 3 小时,然后加入甘油型树枝状聚醚、含氟聚硅氧烷、聚硼硅氧烷、乙基纤维素和溶剂,在 100 ~ 150℃下搅拌反应 1 ~ 5 小时,冷却后得到消泡剂产品。本发明所述的延迟焦化消泡剂,在 400 ~ 500℃具有良好的消抑泡性能;在高温的延迟焦化过程,仍能保持良好的消抑泡性能及稳定性。

1. 一种消泡剂组合物,其特征在于以聚硼硅氧烷、乙基纤维素、含氟聚硅氧烷、甘油型树枝状聚醚、聚对苯二胺、高碳醇和溶剂的质量份数共计 100 份包括:

聚硼硅氧烷	0.1 ~ 10 份
乙基纤维素	1 ~ 15 份
含氟聚硅氧烷	1 ~ 20 份
甘油型树枝状聚醚	1 ~ 20 份;
聚对苯二胺	0.1 ~ 5 份;
高碳醇	10 ~ 30 份;
溶剂	余量;

其中,所述甘油型树枝状聚醚是通过发散法以三羟甲基乙烷开始,经过 3 次反复的烯丙基化作用和羟基化作用,得到的三代甘油型树枝状聚醚。

2. 按照权利要求 1 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述聚硼硅氧烷的数均分子量为 100 ~ 50000。

3. 按照权利要求 2 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述聚硼硅氧烷的数均分子量为 500 ~ 10000。

4. 按照权利要求 1 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述聚硼硅氧烷在 25℃ 下的粘度为 1 ~ 1000Pa·S。

5. 按照权利要求 4 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述聚硼硅氧烷在 25℃ 下的粘度为 2 ~ 500Pa·S。

6. 按照权利要求 1 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述含氟聚硅氧烷为聚三氟丙基甲基硅氧烷,粘度为 2000 ~ 100000cst。

7. 按照权利要求 1 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述的高碳醇为 C7 ~ C9 的醇。

8. 按照权利要求 7 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述的高碳醇为 3-庚醇、异辛醇或 2-乙基己醇。

9. 按照权利要求 1 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述溶剂为煤油、加氢柴油、焦化蜡油或机油。

10. 按照权利要求 9 所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述溶剂为煤油或加氢柴油。

11. 按照权利要求 1 至 10 中任一权利要求所述的消泡剂组合物,其特征在于:所述消泡剂组合物中,还包括脂肪醇、非离子表面活性剂、聚异丁烯化合物、磺酸盐和磷酸盐化合物、动物油、植物油中的一种或几种,质量份数为 1 ~ 20 份。

12. 权利要求 1 ~ 10 中任一权利要求所述的消泡剂组合物的制备方法,其特征在于:将聚对苯二胺分散于高碳醇中,在 10 ~ 30℃ 的水浴中搅拌 1 ~ 3 小时,然后加入甘油型树枝状聚醚、含氟聚硅氧烷、聚硼硅氧烷、乙基纤维素和溶剂,在 100 ~ 150℃ 下搅拌反应 1 ~ 5 小时,冷却后得到消泡剂组合物。

一种耐高温延迟焦化消泡剂组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种消泡剂组合物及其制备方法,特别是涉及一种引入含甘油型树枝状聚醚和聚芳香胺的消泡剂组合物,属于精细化工技术领域,本发明所述消泡剂尤其适用于延迟焦化领域。

背景技术

[0002] 延迟焦化是一种将渣油深度裂化转化为焦化干气、焦化汽柴油、焦化蜡油和焦炭的热加工工艺。延迟焦化的原料渣油中含有天然表面活性剂,使得在延迟焦化过程中,焦化反应塔内产生大量泡沫,形成很高的泡沫层。泡沫层中含有大量焦粉,焦化后期焦炭塔内焦层上升到一定高度时,泡沫层随焦化油气一起从焦炭塔顶的油气管线携带到分馏塔,引起分馏塔结焦,进而造成分馏塔底循环过滤器、辐射段进料过滤器和进料泵堵塞,炉管结焦,影响装置的安全生产。携带到分馏塔内的焦粉经分馏装置部分被夹带进入焦化汽油、柴油中,对后续加氢工艺造成危害。

[0003] 为了消除焦炭塔泡沫层的不利影响,目前的通用方法是采用在焦炭塔使用消泡剂进行消泡,消泡剂用于泡沫层后,在液体表面迅速铺展,其中的活性分子使泡沫破灭速度加快。早期使用的消泡剂是硅含量较高的二甲基硅油,使用这种高硅消泡剂,虽然可以快速消泡,但会使焦化汽油、柴油产生硅污染,造成下游加氢装置催化剂中毒。目前使用的消泡剂基本属于低硅有机硅型。

[0004] US3700587 公开了一种用于消除焦炭塔内泡沫的消泡剂,其主要成分为聚二甲基硅氧烷,加入 0.5 ~ 100ppm 消泡剂后,塔内泡沫层高度显著降低。然而该消泡剂的硅含量高,硅元素会沉积在延迟焦化装置后期加氢精制催化剂上,导致催化剂中毒失活,缩短了催化剂再生置换时间间隔,降低了生产效率。

[0005] CN101444708A 公开了一种低硅含量的消泡剂,主要由消泡组分有机硅氧烷和疏水二氧化硅、抑泡组分有机硅改性聚醚和长链脂肪醇、溶剂加氢柴油、煤油及重芳烃等复合而成。该种消泡剂具有硅含量低,消泡抑泡能力强等优点,但是由于硅元素在延迟焦化装置后期加氢催化剂上的不断累计,仍不可避免的造成催化剂中毒失活,降低生产效率。

[0006] CN101045880 公开了一种由高分子嵌段聚醚、脂肪醇和溶剂复合而成的消泡剂,其高分子嵌段聚醚是分子量为 10000 ~ 20000 的聚乙二醇,为起始剂环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,脂肪醇是异辛醇,溶剂为乙醇和水。该消泡剂中不含任何硅元素,不会对下游加氢工艺及最终轻质油产品质量造成影响,但缺点是活性组分不够,在塔内渗透和扩散慢,因此造成加入量大,成本高于有机硅消泡剂,同时耐高温性能差,高温下消泡效率低。

[0007] US5667669 提供了一种用动、植物油和聚异丁烯等代替含硅消泡剂的方法,不但会使消泡成本增加,而且消泡效果一般。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种消泡效率高、耐高温、性能稳定、分散性

好、消泡速度快的消泡剂组合物及其制备方法。

[0009] 本发明消泡剂组合物,以质量份数计包括:

[0010] 聚硼硅氧烷 0.1 ~ 10 份

[0011] 乙基纤维素 1 ~ 15 份

[0012] 含氟聚硅氧烷 1 ~ 20 份

[0013] 甘油型树枝状聚醚 1 ~ 20 份;

[0014] 聚对苯二胺 0.1 ~ 5 份;

[0015] 高碳醇 10 ~ 30 份;

[0016] 溶剂 余量。

[0017] 本发明消泡剂组合物中,所述聚硼硅氧烷可以使用符合指标要求的商业产品,或者按现有方法制备。所述聚硼硅氧烷的数均分子量为 100 ~ 50000,优选 500 ~ 10000,所述聚硼硅氧烷在 25℃ 下的粘度为 1 ~ 1000Pa·S,优选 2 ~ 500Pa·S。

[0018] 本发明消泡剂组合物中,所述含氟聚硅氧烷为聚三氟丙基甲基硅氧烷,粘度为 2000 ~ 100000cst。

[0019] 本发明消泡剂组合物中,所述甘油型树枝状聚醚可以使用符合指标要求的商业产品,或者按现有方法制备,如通过发散法以三羟甲基乙烷开始,经过 3 次反复的烯丙基化作用和羟基化作用,可以得到三代的甘油型树枝状聚醚,其表面带有 24 个功能性基团。

[0020] 本发明消泡剂组合物中,所述的高碳醇为 C7 ~ C9 的醇,C7 ~ C9 的醇有 3-庚醇、异辛醇或 2-乙基己醇。

[0021] 本发明消泡剂组合物中,所述溶剂为加氢柴油、煤油、燃料油、焦化蜡油或机油,优选煤油或加氢柴油。

[0022] 本发明消泡剂组合物中,还可以选择性地加入脂肪醇、非离子表面活性剂、聚异丁烯化合物、磺酸盐和磷酸盐化合物、动物油、植物油等中的一种或几种,用量为 1 ~ 20 质量份。

[0023] 本发明消泡剂组合物的制备方法是将聚对苯二胺分散于高碳醇中,在 10 ~ 30℃ 的水域中搅拌 1 ~ 3 小时,然后加入甘油型树枝状聚醚、含氟聚硅氧烷、聚硼硅氧烷、乙基纤维素和溶剂,在 100 ~ 150℃ 下搅拌反应 1 ~ 5 小时,冷却后得到本发明消泡剂组合物。

[0024] 本发明消泡剂组合物在延迟焦化工序中的应用。当延迟焦化焦炭塔泡沫层较高时,在塔顶加入本发明消泡剂组合物,或者本发明消泡剂组合物和其它消泡剂共同使用,对延迟焦化焦炭塔进行消泡处理。用量一般为 10 ~ 100mg/g,优选为 30 ~ 80mg/g。

[0025] 与现有技术相比,本发明所述消泡剂组合物具有如下优点:

[0026] 本发明消泡剂中所使用的甘油型树枝状聚醚结构高度规整,与其它适宜组分配合使用时,分子链不易缠结,与塔内原料相容性好,铺展系数大,在塔内扩散快,消泡速度快,抑泡效果持久。本发明中通过加入聚对苯二胺,可以大幅提高甘油型树枝状聚醚的热稳定性,使甘油型树枝状聚醚在焦化塔顶 400℃ 的高温下减缓裂解。聚硼硅氧烷的加入可提高消泡剂的交联性能,可以有效促进含氟聚硅氧烷活性组分形成适度的交联结构,防止消泡剂组合物在高温环境下发生热裂解反应,进而抑制消泡活性组分的降解失效。同时聚硼硅氧烷作为消泡剂使用时,由于其主链结构中硼原子的引入,减少了消泡剂中硅原子的含量,降低了对后续加氢催化剂及产品造成的硅污染。本发明所述消泡剂中通过聚硼硅氧烷与乙基

纤维素的协同作用下,消泡效果明显提高。因此本发明消泡剂组合物在焦化过程中使用,不仅在高温下有着很好的消泡和抑泡能力,而且与普通的聚硅氧烷消泡剂相比,可以降低对下游加氢催化剂的污染,延长了下游加氢装置的运转时间。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但是本发明不局限于这些实施例。

[0028] 实施例 1

[0029] 将 10 份聚对苯二胺分散于 20 份的 2-乙基己醇中,在 20℃的水浴中搅拌 1 小时,然后加入 5 份甘油型树枝状聚醚、3 份含氟聚硅氧烷、2 份聚硼硅氧烷、5 份乙基纤维素和 60 份加氢柴油,在 130℃下搅拌反应 3 小时,冷却后得到消泡剂组合物。

[0030] 实施例 2

[0031] 将 5 份聚对苯二胺分散于 30 份的 3-庚醇中,在 30℃的水域中搅拌 1 小时,然后加入 6 份甘油型树枝状聚醚、2 份含氟聚硅氧烷、2 份聚硼硅氧烷、10 份乙基纤维素和 55 份煤油,在 130℃下搅拌反应 3 小时,冷却后得到消泡剂产品。

[0032] 实施例 3

[0033] 将 10 份聚对苯二胺分散于 30 份的 3-庚醇中,在 20℃的水域中搅拌 1 小时,然后加入 3 份甘油型树枝状聚醚、1 份含氟聚硅氧烷、1 份聚硼硅氧烷、3 份乙基纤维素和 55 份煤油,在 120℃下搅拌反应 4 小时,冷却后得到消泡剂产品。

[0034] 实施例 4

[0035] 将 5 份聚邻苯二胺分散于 30 份的异辛醇中,在 20℃的水域中搅拌 1 小时,然后加入 3 份甘油型树枝状聚醚、1 份含氟聚硅氧烷、1 份聚硼硅氧烷、5 份乙基纤维素和 60 份焦化蜡油,在 130℃下搅拌反应 3 小时,冷却后得到消泡剂产品。

[0036] 实施例 5

[0037] 将 5 份聚邻苯二胺分散于 25 份的 2-乙基己醇中,在 20℃的水域中搅拌 1 小时,然后加入 10 份甘油型树枝状聚醚、3 份含氟聚硅氧烷、2 份聚硼硅氧烷、5 份乙基纤维素和 55 份加氢柴油,在 120℃下搅拌反应 2 小时,冷却后得到消泡剂产品。

[0038] 下面通过实验数据来评价本发明消泡剂的消泡性能,对比例为市售普通聚二甲基硅氧烷制备的消泡剂。

[0039] 将 200mL 发泡液(焦化汽油:焦化轻馏分油:焦化重馏分油=500:1250:1000(wt%))加入 1000mL 量筒中,用胶塞将量筒口盖上,同时将热电偶插入发泡液中,待发泡液升温至 400℃后,稳定 10min。开启进气阀,通过气体扩散头向发泡液中通入氮气。待泡沫层稳定后,即静态泡沫在某一高度持续一分钟未变化后,记录泡沫层最高高度,记为 H_0 ,单位 mm。同时快速在泡沫上部加入消泡剂溶液,记录泡沫层最低高度,记为 H_1 ,单位 mm。其中消泡率(ε)计算公式为: $\varepsilon = (H_0 - H_1) \times 100\% / H_0$,其中 H_0 为加入消泡剂之前的泡沫层最高高度,mm; H_1 为加入消泡剂后的泡沫层最低高度,mm。

[0040] 表 1 不同加入量下的消泡率(%)

[0041]

消泡剂用量	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----

20 μ g/g	91.2	90.1	85.2	86.9	88.1	75.5
50 μ g/g	94.1	92.6	91.3	90.5	92.9	81.5
100 μ g/g	97.8	95.4	93.6	94.5	96.2	90.2

[0042] 从表 1 中数据分析可以得出,本发明实施例 1~5 所制备的消泡剂在 20 μ g/g 的加入量下,消泡率均大于 85%,其中实施例 1、实施例 2 已经超过 90%,而市售的消泡剂在同等加入量下的消泡率仅为 75.5%,远远低于本发明实施例 1~5 所得消泡剂的消泡率。由于本发明组合物铺展系数大,在塔内扩散快,消泡速度快,抑泡效果持久,并且有很好的耐高温性能。因此较少用量的消泡剂就能达到很好的消泡效果。与之相比,市售的有机硅延迟焦化消泡剂需加入 100 μ g/g 仍能达不到相近的消泡率。