[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

[12] 发明专利说明书

CN 1020624C

[21] 专利号 ZL 89102016

[51]Int.Cl[5]

C10G 17/02

[45]授权公告日 1993 年 5 月 12 日

[24]颁证日 93.3.19

[21]申请号 89102016.0

[22]申请日 89.3.7

[30]优先权

[32]88.3.7 [33]US [31]164,597

[73]专利权人 切夫尔昂研究公司

地 址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 约翰·G·雷诺兹

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 段承恩

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 用二元羧酸及其盐类从烃原料中脱除金属

[57]摘要

使用二元羧或其盐类从烃原料中脱除金属，特别是钙和铁．在进行工艺处理之前，用所说酸的水溶液从原料中萃取出金属．草酸是较佳的化合物．

权利要求书

1.一种使烃原料脱除 IIA 族和／或 VIII 族金属的方法，它包括：

将所述烃原料与一种金属螯合剂的水溶液相混合，所述试剂包括二元羧酸及其盐类，以及

使实际上已脱除金属的烃原料与水溶液相分离；有待脱除金属的原料选自原油、常压或减压渣油产生的溶剂脱沥青油、页岩油、液化煤馏油和焦油砂提出物。

2.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的金属是铁。

3.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的金属是钙。

4.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的金属是有机金属结合的，非卟啉形式的化合物。

5.根据权利要求 4 所述的方法，其中所述的化合物是钙的化合物。

6.根据权利要求 4 所述的方法，其中所述的化合物是铁的化合物。

7.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的金属螯合剂包括草酸及其盐类。

8.根据权利要求 4 所述的方法，其中所述的金属螯合剂包括草酸及其盐类。

9.根据权利要求 7 所述的方法，其中所述的混合步骤的 pH 值被调节至 2 或 2 以上。

10.根据权利要求 9 所述的方法，其中所述的 8 混合步骤的 pH 值被调节至 5 或 5 以上。

11.根据权利要求 7 所述的方法，其中所述的混合时间是 10 秒钟或 10 秒以上。

12.根据权利要求 11 所述的方法，其中所述的混合时间是 15 分钟。

13.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的分离步骤是采用脱盐或逆流萃取的方法完成的。

本发明涉及一种用草酸作为螯合剂从含有金属的原油或重烃渣油脱除金属，特别是脱除钙和铁的方法。有少数的，但却是日显重要的原油、渣油和由它们制得的脱沥青油含有一定量的钙和铁，这使得用通常的精制技术进行处理变得困难，甚至不可能。这些引起特殊问题的金属杂质是以非卟啉的，

有机金属结合的化合物形式存在，这些物质可能来源于天然存在的钙或铁的络合物，或者来源于溶解在与原油接触的回收水中的钙，或者来源于与原油接触的含铁设备被腐蚀或损坏时溶解下来的铁。经详细鉴定，一种可能含钙或铁的化合物类是相应的环烷酸盐类及其同系物。这些有机金属化合物不能用常规的脱盐方法从原料中将其分离，而且在传统的精制工艺中，它们会使加氢工艺的催化剂迅速失活。业已证明，不适宜采用的含有较大量钙化合物的原料的例子有来自中国的原油，例如胜利（Shengli）2 号；含有较大量铁的原油的例子有来自加利福尼亚的 San Joaquin Valley 的原油，通常把在输油管中所含的混合物称之为 San Joaquin Valley 原油或渣油。

在石油原料中由钙和铁引起的问题和脱除它们的必要性只是近来才得到重视，而在现有技术中很少是专门针对脱除它们的。一 4 般使用有机化合物来脱除金属，尽管在现有技术中报导了专门用于脱除已知金属杂质的方法，例如脱除镍、钒、和／或铜。但通常发现，这些化合物在原料中是以卟啉和其他有机化合物的形式存在。

在美国专利 US 3，052，627 中 Lerner 使用一种吡咯烷酮一乙醇混合物将原油中的金属杂质脱除。在美国专利 US3，167，500 中，Payne 使用一种有较佳 C／H 比例和较佳分子量的通常称为沥青焙合剂的缩合多环芳族化合物来从石油中脱除金属杂质，例如含有金属的卟啉。在美国专利 US 3，153，623 中，Eldib 等人选择一些有高介电强度的市售有机化合物，将其加入工艺过程中以促进金属的电沉析过程。在美国专利 US4，439，345 中，Duke 公开了一种使用羧酸来从增增强石油回收产品的中间相乳液中脱除金属以使其破乳的方法。

在诸多因素中，出乎意料地发现，含金属的杂质，尤其是那些含钙和铁的杂质，可以借助草酸及其盐类与金属化合物结合的方法来有效地从本发明所述的原料中将其脱除。

本发明包括一种使用螯合剂水溶液来从烃原料尤其是从原油或渣油中脱除金属的方法。该方法特别适合于脱除钙和铁，尤其适合于脱除非卟啉形式的、有机结合的钙或铁的化合物。较佳的金属螯合剂是诸如草酸等二元羧酸及其盐类的水溶液。在较佳的方法中，把待脱除金属的原料与草酸及其

盐类的水溶液进行密切均匀的混合．金属和试剂发生络合；所生成的络合物被萃取到水相中，把此水相和烃相分离，这样获得的烃原料即可适合于加氢处理．

各种原油和由它们产生的渣油含有超允许量的钙或铁等金属杂质．这些金属离子，尤其是有机结合的，或钙或铁的化合物在标准的加氢工艺中会引起特殊的操作困难，这些问题通常是使加氢工艺催化剂迅速失活或者结垢．本发明的方法是在对原油或渣油进行加氢处理之前，使用一种螯合剂或试剂，即二元羧酸及其盐类来脱除含金属的杂质．

本发明可应用于含有超允许量的钙或铁的任何烃的原料．这些原料可包括原油，特别是那些特定来源的，例如 San Joaquin Valley 原油；包括，如，South Belridge，Kern Front，Cymric Heavy，Midway Sunset，或来自中国胜利油田的原油，或者是它们的混合物．另外，从这些原油产生的常压渣油或减压渣油或溶剂脱沥青油也都含有超允许量的钙或铁，任何其他含有类金属杂质的烃原料，例如页岩油、液化煤、富焦油砂等等，也可采用本发明的方法处理，这也在本发明的考虑范围之内．

该主要工艺过程比较简单：将待处理的原油、渣油或脱沥青油与二元羧酸或其盐类的水溶液混合，加入碱将 pH 高节到高于 2，较佳是调节到 5～9 之间．其中的钙或铁很易和酸离子结合或螯合而形成络合物．这种金属的二元羧酸络合物是离子的和水溶性的，因而被萃取到此混合液的水相中．此两相，即水相和原油或烃相是相互分离的，或是可以分离的．将含有钙或铁的水溶液除去，则得到不含金属的烃原料，这种原料就可以同其他烃原料一样以同亲方式处理和用常规的加氢工艺进行加工．可以认为，物理分离步骤通常可在常规的原油脱盐设备中进行，这种设备通常是在加氢处理之前用来使原油脱盐．该分离步骤可采用任何分离技术来进行，其中也包括逆流萃取方法．

众所周知，二元羧酸对钙、铁和其他金属离子阴很强的亲合力．通常用作螯合剂的二元羧酸的例子是草酸－$C_2H_2O_4$，其分子量为 90.04，又被称为乙二酸．

其他对钙和铁具有相似活性的二元羧酸有丙酸、琥珀酸、马来酸和已二酸等．这些酸如同草酸

一样都呈现多官能度，这就可部分地说明它们对钙和铁的螯合能力．

二元羧酸，尤其是草酸属于能与金属离子络合或配位的多配位基螯合配位体这一大类中的成员．这些化合物能形成很稳定的金属配位络合物．草酸一般是用来除去冷却系统中的锈和腐蚀产物；也可用于去除油漆、清漆或墨渍．

这些二元羧基配位体与钙和铁离子形成稳定的和可以分离的络合物．它们也是水溶性的，因而可从疏水相中将其分离出来．草酸及其盐类在水溶液中可与其他金属离子络合，但常常发现，草酸对通常存在于石油中的有机金属杂质例如镍和钒的石油卟啉化物几乎无效或根本无效．

通常可借助加入几乎任何一种强碱把草酸变成草酸盐，这种草酸盐在某些情况下可从水溶液中结晶出来而加以分离．这些盐通常是较易水溶的，而其酸性弱于游离酸．

如上所述，为了使金属和草酸较好地结合，应使 pH 值高于 2，较佳的是 5 到 9．然而，问题是随着碱的添加会导致乳浊液的形成．因而，较佳的 pH 值是 6，尤其对环烷酸型原油来说更是如此．

草酸水溶液与烃原料的比例应当选最最佳的，这可根据分离方法的决定因素来选择．工业用的脱盐设备，例如，一般以 10%或更小体积的水来操作．逆流萃取亦可用于分离目的．也音以 50%或更大体积的水进行过有效的分离．

萃取水相和烃原料相之间的接触时间是重要的，可在几少钟到 4 小时之间变化．较佳的接触时间是从 10 秒钟到 1 小时．

实施例

实验室试验所得的结果详细列于下表中．把待处理的一定量的石油溶解在甲苯中，如果需要，可给定操作粘度，并将其与 50%体积的草酸水溶液混合．草酸溶液的制备是将适量的草酸溶解在去离子水中，使其中的草酸对钙或铁的摩尔比达到预定数值，并用氢氧化铵将 pH 值调节至 6，往其中加一种称为 Treatolite L-1562 的破乳剂．此草酸溶液和油的混合物经振荡或搅拌，并使之分离，最好是放置过夜．在处理前和处理后对残余物进行分析以确定钙或铁的去除量．

钙的实施例

实例 1

用草酸对 San Joaquin Valley （SJV）减压渣油（93 ppm ca）和胜利 2 号原油（49ppmCa）进行处理，表 1 表明，摩尔比低至 2 比 1 亦可满足去除高钙量的需要。

表 1

原料	摩尔比	反应时间	%ca 去除量
SJV	2	15 分	94
胜利	2	15	90
胜利	3	15	90
胜利	5	15	90

铁的实施例

实例 2

处理从重渣油中制得的脱沥青油(15ppm Fe)。表 2 示出了摩尔比对铁去除量的关系。摩尔比低至 1 比 1 亦可满足去除高铁量的需要。

表 2

摩尔试剂 / 摩尔 Fe	反应时间	%Fe 去除量
6	15 分	73
3	15 分	67
1	15 分	67

实例 3

对来自中国的胜利 2 号原油(13ppm 铁)进行除铁处理。其结果列于表 3。摩尔比低至 2 比 1 亦可满足去除高铁量的需要。使用柠檬酸来做比较。

表 3

摩尔试剂 / 摩尔 Fe	反应时间	%Fe 去除量
2(草酸)	15 分	77
3(草酸)	15 分	77
4(草酸)	15 分	77
5(草酸)	15 分	75
5(柠檬)	15 分	54