[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C10G 17/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191970.1

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1125868C

[22] 申请日 1996.2.9 [21] 申请号 96191970.1
[30] 优先权
[32] 1995. 2.17 [33] US [31] 08/390,729
[32] 1995.12.12 [33] US [31] 08/571,049
[86] 国际申请 PCT/US96/01817 1996.2.9
[87] 国际公布 WO96/25471 英 1996.8.22
[85] 进入国家阶段日期 1997.8.15
[71] 专利权人 埃克森研究工程公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 S·C·布路姆
W·N·奥斯姆斯特地
R·小比阿顿
审查员 张建国

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 周中琦

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 环烷酸的热分解

[57] 摘要

通过热处理从原油或原油馏分中除去石油酸，如环烷酸。

ISSN1008-4274

1. 一种降低整个原油或原油馏分进料的总酸值的方法，该法包括（a）在处理段中、在至少 400°F 的温度及 0.1 至 100 个大气压的压力下热处理该进料，处理时间足以使总酸值明显降低；（b）在所述的热处理过程中同时以 1－2000 标准立方英尺/桶的吹扫气体吹洗率不断除去抑制所述总酸值降低的水蒸汽。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述方法产生气态反应产物 CO、CO_2和水份，并同时从所述处理段中除去它们。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中这样除去所述气态反应产物，以致使 CO＋CO_2的分压小于 0.5 磅/英寸^{2}绝压，而水分压小于 0.2 磅/英寸^{2}绝压。

4. 根据权利要求 2 的方法，其中从处理段中除去气态反应产物 CO、CO_2、水蒸汽和轻质烃类。

5. 根据权利要求 2 的方法，其中从处理段中除去基本上所有的气态反应产物。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中进料为脱水的原油。

7. 根据权利要求 2 的方法，其中进料的总酸值超过 2 毫克 KOH/克进料。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中经热处理的进料的总酸值小于 1.5 毫克 KOH/克进料。

9. 根据权利要求 7 的方法，其中处理温度至少为 600°F。

10. 根据权利要求 7 的方法，其中处理温度为 600 至 900°F。

11. 根据权利要求 9 的方法，其中处理时间为 1 分钟至 10 小时。

12. 根据权利要求 9 的方法，其中经热处理的进料的总酸值小于 1.0 毫克 KOH/克进料。

13. 根据权利要求 9 的方法，其中进料为整个原油。

14. 根据权利要求 9 的方法，其中进料为拔头原油。

15. 根据权利要求 9 的方法，其中进料为常压渣油。

16. 根据权利要求 9 的方法，其中进料为 650－1050°F 减压瓦斯油。

17. 根据权利要求 9 的方法，其中按进料计，在气相中生成的气态烃类

产物小于0.5%重量。

18. 根据权利要求9的方法，其中处理压力为1－10大气压。

19. 根据权利要求4的方法，其中所述的轻质烃类为C_1－C_4烃类。

环烷酸的热分解

本申请书是1995年10月20日提交的美国专利申请No.546202的部分继续申请，后者是1995年2月17日提交的美国专利申请No.390729的部分继续申请。

发明领域

本发明涉及原油中环烷酸的分解。更具体地说，本发明涉及一种使这些环烷酸分解的非催化的热处理方法。

发明背景

在原油或其馏分中相当高含量的石油酸、如环烷酸的存在是石油炼厂的一个祸根，近来也是生产井的祸根。实际上，这些酸在所有原油中都有不同程度的存在，它们有腐蚀性，常常造成设备事故，导致维修费用高、检修频繁、产品质量下降，并引起环保问题。

大量的专利文献和出版物都涉及到通过转化或吸收来除去环烷酸。例如，可将许多种含水物质加到原油或原油馏分中，使环烷酸转化成某些其他的物质，如盐类，它们或者可被除去，或者是有较少腐蚀性的物质。除去环烷酸的其他方法也是大家熟悉的，其中包括吸收法，例如在沸石上吸附。此外，为了解决环烷酸的问题，一个常用的措施是在可能遇到相当高浓度环烷酸的炼厂或生产井设备中使用昂贵的合金材料。另一常用的措施是将高总酸值(TAN)的原油与低TAN原油调合，但是后者要比前者贵得多。一篇参考文献中，Lazar等(USP 1953353)指出在常压、600－750°F下，拔头原油或馏分油中的环烷酸发生分解。但是，该文仅认识到CO_2为唯一的气态非烃类的环烷酸分解产物，它没有为通过连续用惰性气体吹扫，以防止反应抑制物积累来进行这一反应作好准备。

然而，仍然需要有一种能清除或至少明显降低原油或其馏分中的环烷酸浓度的方法，特别是对于总酸值(TAN)大于约2毫克KOH/克油的原油或其馏分(如用ASTM D－664法测定的)，该法应

是低费用的和炼厂友好的。

发明概述

根据本发明，通过热处理进料，从而使石油酸分解的方法，可使含有石油酸的进料中的石油酸浓度明显下降，或者至少降到这些进料可在普通碳钢容器中加工的程度。因此，TAN 可明显下降。在本发明中，热处理除一般的含义外还意味着没有任何促进环烷酸转化的催化剂，不加任何物质来与环烷酸反应或络合，以及没有用于环烷酸的吸收剂，也就是没有任何物质用来除去环烷酸。

热处理使进料加热到至少约 400°F、优选至少约 600°F，其时间足以使进料的 TAN 明显下降，同时不断除去原有的或在分解过程中生成的抑制物。抑制物主要是水蒸汽，其抑制作用通过 CO_2 和/或 CO 的存在而增强。

当然，一旦达到阈值温度时，该热处理法就是时间－温度相关的。因此，较高的温度有利于相应缩短在高温下的停留时间。但是，由于进料的性质，大量烃类过早裂化应避免或尽量减少，例如基于进料计，生成的气态烃类产物应小于 0.5%（重量）、优选小于 0.2%（重量）。生成的气体主要是由于环烷酸分解生成的水蒸汽、CO_2 和 CO。通过很少量的裂化可生成的其他气体包括轻质烃气体、如 C_1-C_4 链烃基化合物或异构链烃基化合物以及少量氢气。

本发明的方法优选使 TAN 降到小于约 1.5 毫克 KOH/克油、更优选小于约 1 毫克 KOH/克油、再优选小于约 0.5 毫克 KOH/克油，用 ASTM D－664 测定的。

附图简要说明

图 1 说明实施例 4 中 TAN 下降率与水的关系。

优选实施方案的说明

可用这一热处理法有效处理的进料包括含有环烷酸的各种进料，如整个原油或原油馏分。可处理的原油馏分是拔头原油（因为在 400°F－石脑油中有很少的环烷酸）、常压渣油和减压瓦斯油，如 650－1050°F 馏分。优选的进料包括整个原油、拔头原油和减压瓦斯油，特别是整个原油和拔头原油。

可在高压、常压或减压下，如0.1－100大气压、优选小于约15大气压、更优选1－10大气压，以及优选在惰性气氛中，如氮气或其他非氧化性气体中处理进料。因为热处理使酸分解，因此排放气态分解产物，即水蒸汽、CO_2和CO以及少量裂化产物的设备是适合的。特别是需要连续排出在酸分解中生成的或进料中原有的水蒸汽，以便使它对酸分解过程的抑制作用减到最小。任何轻质烃或轻质裂化烃类产物都可通过冷凝来回收；如果需要，再与经处理的进料合并。实践中，可用有排放设备的裂化反应鼓来进行这一热处理过程。在一优选的实施方案中，CO_2和CO也可吹扫除去。这种吹扫气体可为天然气或其他轻质烃类气体，因为通常它们可在炼厂或开采设备中得到。吹扫气体的吹洗率为1－2000标准立方英尺/桶进料(SCF/Bbl)。优选的是，从反应段中除去气态产物，以致$CO+CO_2$的分压低于0.5磅/英寸^{2}绝压，而水蒸汽分压低于约0.2磅/英寸^{2}绝压。

虽然热处理是时间－温度相关的，但温度优选为600－900°F、更优选700－800°F。处理时间(在此温度下的停留时间)可在宽范围内变化，并与温度成反比，例如30秒至约10小时、优选1－90分钟、更优选30－90分钟。当然，在任何给定的温度下，处理时间越长通常使TAN值越低，但务必不要超过上述的裂化程度。

如上所述，裂化反应鼓可用来间歇或连续完成这一方法。熟悉本专业的技术人员很容易设想，使用管式反应器来进行这一方法。

用以下实施例进一步说明本发明，但不意味着以任何方式来限制本发明。

实施例1

实验在类似ASTM D－2892或ASTM D－5236中所述的带有蒸馏设备的敞开式反应器中进行(所有的实验，除非另加说明)。将大约300克650°F以上的原油样放入蒸馏烧瓶中。(为了防止样品中650°F以下部分物理损失，不使用整个原油，虽然它很容易使用)。将样品在惰性气氛中，如氮气中迅速加热到所需的温度，并在此温度下保持多达6小时。用氮气通过样品鼓泡的方法和优选用磁搅拌棒

搅拌的方法进行搅拌。定期取出等分样品进行 TAN 测量。

在一系列实验中，将非洲原油(博洛博)650°F 以上馏分在 400－600°F 温度范围内进行 6 小时热处理，交替冷却到室温过夜，实验接连进行 3 天。这些实验在常压、氮气气氛下进行。热处理是一顺序过程：第 1 小时在 400°F、第 2 小时在 450°F、第 3 小时在 500°F、第 4 小时在 550°F、第 5 小时在 600°F、第 6 小时在 650°F 下进行。将样品冷却到室温，并在取等分样品以前让它放置过夜。通过初始的 TAN 和每天后的 TAN 来监测环烷酸的含量。结果列入下表 1。

表 1

试验天数	TAN	(毫克 KOH/克油)
0(初始 TAN)	3.02	(1)
1	2.22	2.22(2)
2	1.80	1.77(2)
3	1.17	1.25(2)

(1)由原油分析得到

(2)每天后取两个等分样品，并独立试验

在这些实验过程中，TAN 几乎是直线下降。

实施例 2

在一系列实验中，在敞开式和密闭式反应器中进行环烷酸热分解。在敞开式反应器中，生成的气体缓慢排出；而在密闭式反应器中，产物气体仍保留其中。测定 TAN 的下降量和气体生成量，结果列入表 2。

表 2

实验	进料	温度°F	时间，分	类型	TAN 下降率，%	气体产率，%(重量)
1	博洛博原油	700	20	密闭式	0	.03
2	博洛博原油	700	50	密闭式	0	.04
3	博洛博原油	700	100	密闭式	0	.05
4	Kome650°F＋	725	240	密闭式	40	未分析
5	Kome650°F＋	725	240	敞开式	66	未分析

密闭式反应器为管式弹(在 65 毫升反应器体积中有 25 克油)，或为微型弹(在 12 毫升反应器体积中有 5 克油)。

结果表明，在密闭式体系中，TAN不下降，表明自生压力增加阻止了酸的分解。在实验4和5中，敞开式体系和密闭式体系的直接比较表明，敞开式体系的TAN下降比密闭式体系的增加50%以上。

实施例3

在另一系列实验中，在高压釜中进行环烷酸热分解，以说明从反应段吹扫出气态产物的有利效果。在实验1中，生成的气体以1275 SCF/Bbl的速率用氮气连续吹扫除去；而在实验2中，产物气体仍保留其中，以致最大压力升至100磅/英寸^{2}表压。测定TAN，结果列入表3。

表3

实验	进料	温度(°F)	时间(分)	最大压力(磅/英寸^{2}表压)	吹扫速率(SCF/Bbl)	TAN下降率%
1	Kome/博洛博原油调合油	725	60	45	1275	84.9
2	Kome/博洛博原油调合油	725	60	100	0	44.3

结果证实，从反应段吹扫出气体使TAN下降率明显提高，相对于初始TAN为5.3时下降率为82%。相反，不吹扫气体时，TAN下降率仅为45.5%。

实施例4

在另一系列高压釜试验中，就热处理的TAN下降率，研究了在CO_2和/或CO存在下或不存在下水蒸汽的抑制作用。结果列入表4。在每一实验中，由TAN转化率得出的估计水分压(H_2O，磅/英寸^{2}绝压)小于0.2(不同于加水线)。

表4

脱水的Kome+博洛博原油调合油(TAN=5.33)作为进料的试验(在750°F，45磅/英寸^{2}表压和1275 SCF/Bbl吹扫气下热处理60分钟)

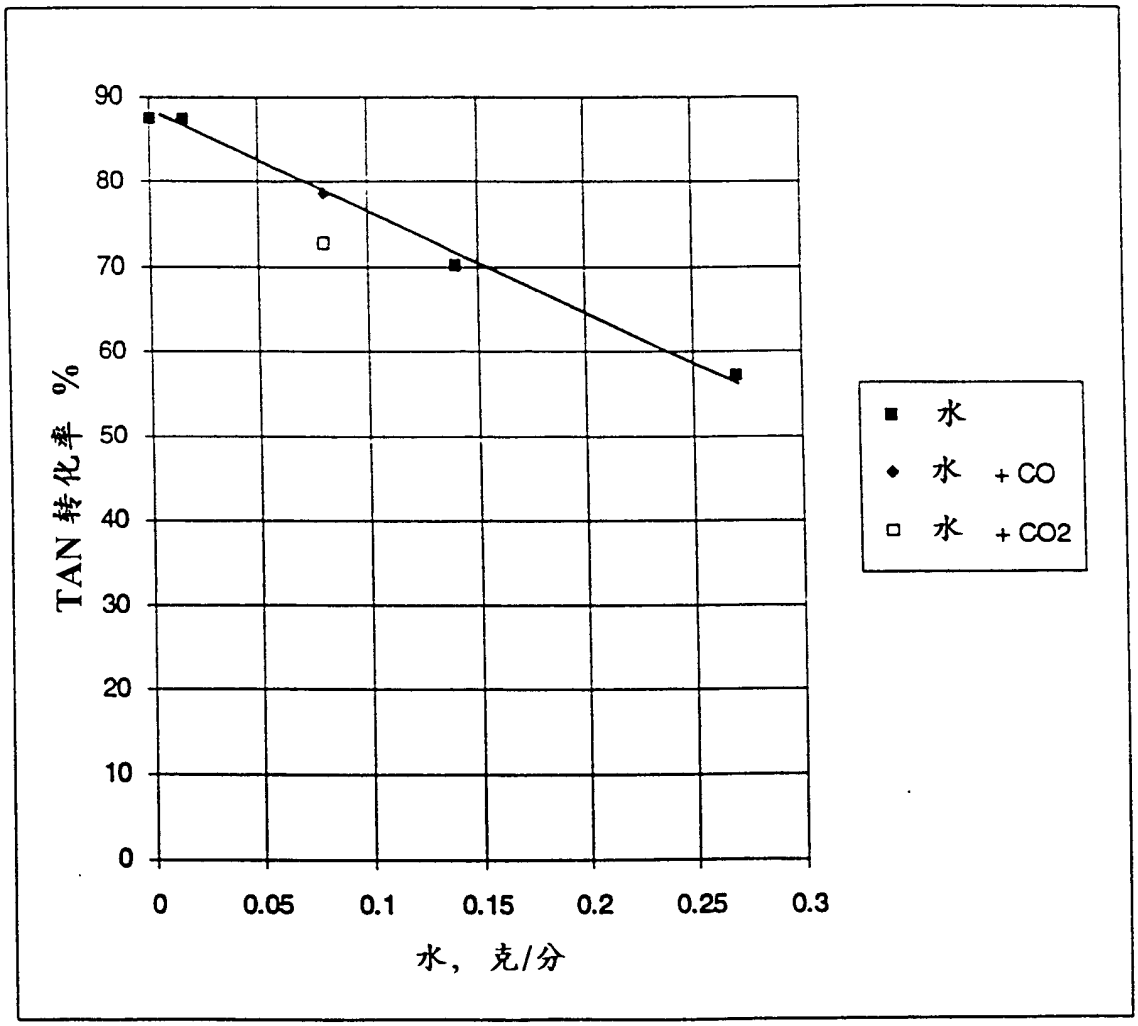
实验	1	2	3	4	5	6	7
CO_2+CO，磅/英寸^{2}绝压	0.45	0.42	0.43	0.32	0.34	0.38	0.42
加CO_2，磅/英寸^{2}绝压	–	–	–	–	12.3	–	6.2

加 CO，磅/英寸^2 绝压	–	–	–	–	–	12.1	6.2
加 H_2O，磅/英寸^2 绝压	–	3.1	27.6	51.3	16.6	16.4	16.6
加 H_2O，克/分	–	0.016	0.14	0.27	0.08	0.08	0.08
TAN 下降率，%	86.2	82.8	74.9	61.2	60.6	68.2	74.1

在实验 1 中，不加入水蒸汽，碳氧化物仅由环烷酸分解产生，这组实验有最高的 TAN 下降率 86.2%。在实验 2、3 和 4 中，不断增加的水蒸汽量加到吹扫气中使 TAN 下降率比基准情况逐渐减小。在实验 5、6 和 7 中，加入相同数量的水，同时分别加入 CO_2、CO 和 $CO_2 + CO$。与参考实验 2 相比，这 3 个实验都表明 TAN 下降率下降。

这些效果可很容易在图 1 中看出，图 1 为用表 4 的结果得到的 TAN 下降率对以克/分表示的加入水量的曲线图。

图 1


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
TAN 转化率 %
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
水，克/分
水
水 + CO
水 + CO2