



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02121592.8

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1212373C

[22] 申请日 2002.6.27 [21] 申请号 02121592.8
[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院
[72] 发明人 申海平 王玉章 陈清怡 李 锐
审查员 王素燕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种降低石油酸值的方法

[57] 摘要

一种降低石油酸值的方法, 将含酸石油加热至 280 ~ 520℃ 的含酸石油送入绝热反应器, 在 280 ~ 520℃、常压至 5.0MPa 的条件下停留 1 ~ 300 分钟, 在反应器出口注入急冷油, 急冷后的石油进入分馏塔, 将羧酸分解产生的 H₂O、CO₂、CO 和部分裂化石油气除去, 得到脱除石油酸后的石油。本发明采用了较高的热处理温度, 使水和 CO₂ 的分压对酸的分解产生较小的影响, 工艺相对缩短, 操作费用较低, 热处理脱酸率大于 99%。

1、一种降低石油酸值的方法，包括以下步骤：

(1)、将含酸石油加热至 280 ~ 520℃；

(2)、加热后的含酸石油进入绝热反应器，在 280 ~ 520℃、常压至 5.0MPa 的条件下停留 1 ~ 300 分钟，使环烷酸分解转化；

(3)、在反应器出口注入急冷油，降低热处理后的石油温度；

(4)、急冷后的石油进入分馏塔，将羧酸分解产生的 H_2O 、 CO_2 、 CO 和部分裂化石油气除去，得到脱除石油酸后的石油。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的含酸石油是原油或各种石油馏分，其中原油可以是未经脱水脱盐的原油、脱水脱盐后的原油或通过闪蒸脱除水分和部分轻烃的拔头原油，石油馏分包括汽油、柴油、煤油、蜡油、常压渣油、减压渣油。

3、按照权利要求 1 的方法，其特征在于步骤 (1) 的加热温度为 430 ~ 500℃。

4、按照权利要求 1 的方法，其特征在于步骤 (2) 中加热后的含酸石油在 430 ~ 500℃、0.2 ~ 1.0MPa 的条件下停留 10 ~ 120 分钟。

5、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的急冷油是温度低于 120℃ 的柴油或常压渣油。

一种降低石油酸值的方法

技术领域

本发明属于一种在不存在氢的情况下烃油的非催化热裂化方法，更具体地说，是一种降低石油酸值的方法。

背景技术

石油中通常含有少量酸类化合物，主要是以环烷酸的形式存在。不同产地的石油环烷酸的含量不同，一般以原油的总酸值表示原油的含酸量的多少。石油馏分中酸的浓度或含量是用总酸值来表示的。总酸值（TAN）是指中和 1 克原油或石油馏分所有酸性组分所需要的 KOH 的毫克数，单位是 mgKOH/g。

在石油加工过程中，石油中的环烷酸可以直接与铁发生反应，造成炉管、换热器及其它炼油设备腐蚀；也可以与石油设备上的保护膜 FeS 发生反应，使金属设备露出新的表面，受到新的腐蚀。石油中的石油酸还容易造成石油加工设备的损坏、增加停工检修次数和维修费用。一般石油产品，如汽油、柴油、煤油质量指标中通常也有酸值要求，过高的酸值容易给最终用户带来同样的腐蚀问题。如果不能在炼制过程中脱除石油酸，将会影响最终产品质量，造成设备故障、设备的安全隐患及环境污染等问题。研究表明石油中的酸值超过 1mgKOH/g 时，酸腐蚀会非常严重；原油中的酸值达到 0.5mgKOH/g 时就会对生产和炼制设备造成显著腐蚀；只有原油酸值小于 0.3mgKOH/g 时，才不至于引起较大的问题。由于含酸原油的腐蚀性，炼厂通常不愿意加工酸值大于 1mgKOH/g 的原油。所以原油的酸值会影响到原油的价格，酸值越高，原油的价格越低。

炼厂为降低环烷酸腐蚀的影响，一个办法就是使用各种碱性化合物中和石油中的酸类组分，这种办法的副作用就是酸和碱容易形成皂，使粘稠的原油乳化，给原油的脱盐脱水造成困难，使得原油中盐含量升高，影响原油的后续加工。另一种办法就是在炼油设备和装置中大量使用抗腐蚀的金属材料，由于这些材料价格昂贵，提高了炼油成本；特别是对现存炼油装置来说，采用新的防腐蚀材料，也不切实际。此外就是向原油中加入缓蚀剂，但缓蚀剂会影响后续催化加工过程，降低催化剂的活性和寿命，对

渣油的质量也有影响。最常用的方法是炼厂将高酸值原油和低酸值原油混合加工，降低原料的酸值，但要受到炼厂低酸值原油供应量和原油罐储量的限制。

鉴于含酸原油的供应量越来越多，由含酸原油引起的设备腐蚀问题越来越受到人们的关注。原油脱酸的方法一般有物理吸附、溶剂抽提、化学转化，最常用的还是化学转化方法。

USP5,891,325 采用多级热处理的方法降低原油中的石油酸。该发明采用多级反应器或同一反应器中多级反应，在一定温度和压力下分解一部分石油酸。在反应的同时用惰性气体吹扫反应体系，反应生成可挥发的石油酸（含有可挥发的石油烃）和不可挥发的石油烃。用 IIA 族碱金属盐如 CaO 、 Ca(OH)_2 、 CaCO_3 、 MgO 等中和部分有机酸，提取可挥发的石油烃。最后将挥发性的石油烃和不易挥发的石油烃混合。此发明的热处理过程至少应包括两段反应，热处理过程形成的可挥发性组分部分循环回各级反应前，进行进一步热处理。

USP5,897,769 使用小孔加氢催化剂催化加氢脱除石油中环烷酸的方法。该方法包括将拔头含酸原油预热到一定温度后，进入填有小孔加氢催化剂的固定床反应器，在反应器中和氢气接触反应，原油中的低分子量的环烷酸分解生成 CO 、 CO_2 、 H_2O 和低分子量的石油烃。通过石油酸的催化转化，降低石油中的总酸值。

USP5,914,030 公开了一种降低原油总酸值的方法，向含酸原料中添加至少 5wppm 的油溶性或在油中可分散的金属催化剂，催化剂中的金属元素来自于 VB、VIB、VIIB 或 VIII 族。在氢分压 15 ~ 1000psig（约 205~6996kPa）下加热到一定温度 400 ~ 800°F（约 204 ~ 427°C）。在反应过程中，用惰性气体吹扫反应体系，使水和 CO_2 的分压之和保持在 50psia(约 344kPa)以下。

虽然以上这些过程可以显著地将原油中的大部分石油酸除去。特别是通过催化加氢，可以将羧酸转化为 CO_2 和 H_2O ，彻底消除石油酸对炼油设备的腐蚀威胁和对环境的危害，但这一过程操作费用太高，技术经济不太合理。热处理简单易行，操作费用较低，但这一过程需要多级反应，同时必须控制反应体系中 CO_2 和 H_2O 分压，在热处理之前将水闪蒸除掉，反应时需要用大量惰性气体吹扫反应体系，也提高了操作费用。所以降低原油酸值仍然需要一种低简单易行、操作费用较低的方法。

发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种工艺简单的降低石油酸值的方法。

本发明提供的方法包括以下步骤：

- (1)、将含酸石油加热至 280 ~ 520℃；
- (2)、加热后的含酸石油进入绝热反应器，在 280 ~ 520℃和常压至 5.0MPa 的条件下停留 1 ~ 300 分钟，使环烷酸分解转化；
- (3)、在反应器出口注入急冷油，降低热处理后的石油温度；
- (4)、急冷后的石油进入分馏塔，将羧酸分解产生的 H_2O 、 CO_2 、 CO 和部分裂化石油气除去，得到脱除石油酸后的石油。

本发明采用了较高的热处理温度，使水和 CO_2 的分压对酸的分解产生较小的影响，工艺相对缩短，操作费用较低，热处理脱酸率大于 99 %。

附图说明

附图是本发明提供的降低石油酸值的方法示意图。

具体实施方式

本发明提供的方法包括以下步骤：

- (1)、将含酸石油加热至 280 ~ 520℃最好 430 ~ 500℃；
- (2)、加热后的含酸石油进入绝热反应器，在 280 ~ 520℃最好 430 ~ 500℃、常压至 5.0MPa 最好 0.2 ~ 1.0MPa (表压) 的条件下停留 1 ~ 300 分钟最好 10 ~ 120 分钟，使环烷酸分解转化；
- (3)、在反应器出口注入急冷油，降低热处理后的石油温度；
- (4)、急冷后的石油进入分馏塔，将羧酸分解产生的 H_2O 、 CO_2 、 CO 和部分裂化石油气除去，得到脱除石油酸后的石油。

所述的含酸石油是原油或各种石油馏分，其中原油可以是未经脱水脱盐的原油、脱水脱盐后的原油或通过闪蒸脱除水分和部分轻烃的拔头原油，石油馏分包括汽油、柴油、煤油、蜡油、常压渣油、减压渣油等。

所述的绝热反应器是指带有良好保温外壳的空反应器或加有挡板的反应器。当处理量较大时，挡板有助于减少反应物流的返混。

急冷油一般是温度低于 120℃的柴油、常压渣油等。步骤(3)的急冷后的油气温度，一般要使油气停止裂化和缩合反应，温度最好低于 350℃。

步骤(4)中分馏塔根据产品需求,可以分离出不同的石油馏分如 $>165^{\circ}\text{C}$ 的渣油或 $>330^{\circ}\text{C}$ 的渣油。

下面结合附图对本发明所提供的方法进行进一步的说明,但并不因此限制本发明。

附图是本发明提供的降低石油酸值的方法示意图。

含酸石油经管线1进入加热炉2加热,使含酸石油的温度足以分解石油馏分中的羧酸,加热后的含酸石油经管线3进入绝热反应器4中,在温度为 $280\sim 520^{\circ}\text{C}$ 最好 $430\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、压力为常压 $\sim 5.0\text{MPa}$ (表压)最好 $0.2\sim 1.0\text{MPa}$ (表压)的条件下停留 $1\sim 300$ 分钟最好停留 $10\sim 120$ 分钟,含酸石油中的石油酸分解生成 CO_2 和 H_2O 。热处理后的反应物流经管线5出反应器,与来自管线6的急冷油如柴油混合,急冷油的温度一般要低于 120°C ,经过急冷后反应物温度一般低于 350°C 。冷却后的反应物流经管线7进入分馏塔8,裂化生成的 CO_2 、 H_2O 和小分子挥发性烃从分馏塔顶经管线9出装置,塔底馏分是脱除石油酸后的石油馏分,这时石油馏分的总酸值(TAN)应该低于 0.5mgKOH/g 。塔底馏分经管线10出装置。

本发明提供的方法优点在于:

1、热处理采用了较高的温度,高温使水和 CO_2 分压对酸的分解产生较小的影响,因此原油中少量的水不需要进行预处理脱除。也不需要通过闪蒸拔头,将原油中水闪蒸掉。因此工艺相对缩短,操作费用较低。

2、通过先脱酸、后脱盐,使脱盐过程更加容易。脱酸过程还可以和减粘过程合二为一,利用含酸原油生产重质燃料油,脱酸后进行脱盐,既可以降低金属和酸值,也可以降低粘度。这样通过对含酸劣质原油的简单热处理,可以生产合格重质燃料油,为劣质渣油提供了一个经济可行的加工方案。

3、该方法的脱酸率大于99%。

下面的实施例将对本方法予以进一步的说明,但并不因此限制本发明。

实施例1

将酸值为 12.09mgKOH/g 的未经脱盐、脱水的原油进行热处理脱酸。原料的水含量为0.3重量%,热处理温度为 415°C ,热处理压力为 0.4MPa

(表压), 反应停留时间为 50 分钟。经过热处理后轻馏分油酸值 0.273mgKOH/g, 残余重油酸值 0.02mgKOH/g, 混合油酸值降到 0.03mgKOH/g, 热处理脱酸率大于 99%。经脱酸后的原油后续加工时不会再对设备引起显著的酸腐蚀。

实施例 2

将酸值为 12.09mgKOH/g 的未经脱盐、脱水的原油进行热处理脱酸。原料的水含量为 0.3 重量%, 热处理温度为 430℃, 热处理压力为 0.2MPa (表压), 反应停留时间为 120 分钟。经过热处理后轻馏分油酸值 0.095mgKOH/g, 残余重油酸值 0.02mgKOH/g, 混合油酸值降到 0.02mgKOH/g, 热处理脱酸率大于 99%。经脱酸后的原油后续加工时不会再对设备引起显著的酸腐蚀。

实施例 3

将酸值为 12.09mgKOH/g 的未经脱盐、脱水的原油进行热处理脱酸。原料的水含量为 0.3 重量%, 热处理温度为 500℃, 热处理压力为 0.4MPa (表压), 反应停留时间为 3 分钟。经过热处理后轻馏分油酸值 0.017mgKOH/g, 残余重油酸值 0.02mgKOH/g, 混合油酸值降到 0.02mgKOH/g, 热处理脱酸率大于 99%, 同时原油的粘度大幅下降, 可以用来生产燃料油。经脱酸后的原油后续加工时不会再对设备引起显著的酸腐蚀。

实施例 4

将酸值为 12.09mgKOH/g 的未经脱盐、脱水的原油进行热处理脱酸。原料的水含量为 0.3 重量%, 热处理温度为 450℃, 热处理压力为 0.4MPa (表压), 反应停留时间为 20 分钟。经过热处理后轻馏分油酸值 0.017mgKOH/g, 残余重油酸值 0.02mgKOH/g, 混合油酸值降到 0.02mgKOH/g, 热处理脱酸率大于 99%, 同时原油的粘度大幅下降, 可以用来生产燃料油。经脱酸后的原油后续加工时不会再对设备引起显著的酸腐蚀。

