(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101675332 B
(45)授权公告日 2011.04.06

(21)申请号 200880014385.X

(22)申请日 2008.04.25

(30)优先权数据
07251853.3 2007.05.02 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.11.02

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2008/055053 2008.04.25

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/135411 EN 2008.11.13

(73)专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙

(72)发明人 P·德佩因德
F·A·J·辛格伦伯格
T·维塞 B·M·维克胡森

(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 11038
代理人 宁家成

(51)Int.Cl.
G01N 21/35(2006.01)
G01N 33/28(2006.01)

(56)对比文件
EP 0859952 B1,2003.04.09, 全文.
US 6490029 B1,2002.12.03, 全文.
CN 1283791 A,2001.02.14, 全文.
EP 0706040 A1,1996.04.10, 全文.
US 5452232 A,1995.09.19, 全文.
CN 1886657 A,2006.12.27, 全文.
EP 0304232 A2,1989.02.22, 全文.

审查员 徐恩波

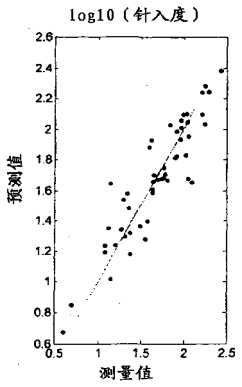
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54)发明名称

预测可由原油得到的渣油的物理性能的方法

(57)摘要

本发明公开了一种预测可通过蒸馏工艺由原油得到的渣油的物理性能的方法，其中所述蒸馏工艺过程中的条件由一种工艺参数代表。所述方法包括如下步骤：a)使用光谱技术来获得所述原油的光谱；和b)应用基于所述光谱、所述物理性能和所述工艺参数间的关系的预测模型。所述方法可以被用于预测原油用于沥青生产的适宜性。



CN 101675332 B

1. 一种预测可通过蒸馏工艺由原油得到的渣油的物理性能的方法，其中所述蒸馏工艺过程中的条件由一种工艺参数代表，所述方法包括以下步骤：

a) 使用光谱技术来获得所述原油的光谱；和

b) 通过应用一种预测模型，由所述光谱和所述工艺参数预测所述物理性能，其中所述预测模型基于所述光谱、所述物理性能和所述工艺参数间的关系，其中所述关系通过如下方法确定：

i) 选择一组原油，

ii) 使用所述光谱技术来获得所述一组原油的一组光谱，

iii) 通过蒸馏工艺由所述一组原油获得一组渣油，其中工艺条件是变化的；并记录代表所述工艺条件的一组工艺参数，

iv) 测定所述一组渣油的一组物理性能，和

v) 通过统计分析将所述一组光谱与所述一组物理性能和所述一组工艺参数相关联。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述渣油是浓缩残油，并且所述蒸馏工艺是常压蒸馏和真空蒸馏的工艺。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法，其中用于获取光谱的光谱技术是红外光谱、近红外光谱、^{1}H 核磁共振光谱或 ^{13}C 核磁共振光谱。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述光谱技术是红外光谱或近红外光谱。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述物理性能是密度、粘度、针入度或软化点。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中代表工艺条件的工艺参数是闪蒸温度。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中代表工艺条件的工艺参数是浓缩原油收率。

8. 一种用于预测原油用于沥青生产的适宜性的方法，其包括按照权利要求 1-7 中任一项所述的方法预测可由所述原油得到的渣油的物 理性能的步骤。

预测可由原油得到的渣油的物理性能的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及预测可通过蒸馏由原油得到的渣油的物理性能的方法。

背景技术

[0002] 沥青 (bitumen) 是烃和烃衍生物的复杂混合物，包括脂肪族、脂环族和芳香族化合物。它是道路建设中的一种重要成分，并且还被用于盖屋顶、防水、粘合和密封。已经在自然界中发现沥青，但是它通常作为原油精炼产物而得到。在所述精炼工艺的第一步中，对原油进行常压蒸馏。由原油得到的馏分按照它们的沸点分离。最重的馏分是高分子量烃的复杂混合物，并且被称为久沸残渣。所述久沸残渣被在真空蒸馏塔中在减压下蒸馏，产生瓦斯油、馏出液和浓缩残油。所述浓缩残油可以被用于生产各种牌号的沥青。

[0003] 沥青必须满足各种质量规格，然后才可以在市场上销售。可以通过沥青样品的实验室制备评估原油，以确保可由所述原油得到的沥青是可销售的。沥青样品的实验室制备是缓慢和费力的过程，要求将很大的原油样品送到实验室。本发明人试图提供一种更简单的方法，通过该方法可以估计原油用于沥青生产的适宜性。

[0004] 发明概述

[0005] 因此，本发明提供了一种预测可通过蒸馏工艺由原油得到的渣油的物理性能的方法，其中所述蒸馏工艺过程中的条件由一种工艺参数代表，所述方法包括以下步骤：

[0006] a) 使用光谱技术来获得所述原油的光谱；和

[0007] b) 应用基于所述光谱、所述物理性能和所述工艺参数间的关系的预测模型，其中所述关系通过如下方法确定：

[0008] i) 选择一组原油，

[0009] ii) 使用所述光谱技术来获得所述一组原油的一组光谱，

[0010] iii) 通过蒸馏工艺由所述一组原油获得一组渣油，其中工艺条件是变化的；并记录代表所述工艺条件的一组工艺参数，

[0011] iv) 测定所述一组渣油的一组物理性能，和

[0012] v) 通过统计分析将所述一组光谱与所述一组物理性能和所述一组工艺参数相关联。

[0013] 发明详述

[0014] 本发明人开发了一种方法，其中原油样品的简单的光谱分析可以被用于预测渣油的性能。优选地，所述方法被用于预测可由原油通过常压蒸馏和真空蒸馏工艺获得的浓缩残油的物理性能。通过预测所述渣油，特别是浓缩残油的性能，可以估计原油是否适合于生产可销售的沥青。本发明的方法比其中在实验室中由原油样品制备沥青样品的已知方法显著更快和更便宜。

[0015] 在本发明中使用的预测模型基于一组原油的光谱、由该组原油获得的渣油的物理性能和用于获得所述渣油的工艺的代表性参数的统计分析。

[0016] EP 859 952 描述了通过测量原油渣油或沥青材料的近红外光谱并应用预测模型

来预测所述原油渣油或沥青材料的物理性能的方法。与本发明不同，该方法不能通过原油的分析来预测性能。代之地，由原油获得渣油或沥青材料，并且使用所述渣油或沥青材料的光谱分析来预测所述渣油或沥青材料的性能。

[0017] US 6,477,516 描述了通过测量烃样品的核磁共振谱、从所述光谱提取一个量和将所述提取的量应用于神经网络来预测所述烃的参数的方法。该专利讨论了沥青 (asphalt) 性能如形变敏感性和针入度等级的预测（美国术语被使用，因此所述术语沥青 (asphalt) 等价于本说明书中使用的术语沥青 (bitumen)）。但是，该专利没有公开预测模型可以包括用于获得渣油的工艺的代表性工艺参数。

[0018] EP 304232 描述了通过测量烃的近红外光谱并应用相关性来在烃转化或分离方法中预测产品性能和 / 或产品收率的方法。该专利没有公开预测模型可以包括用于获得渣油的工艺的代表性工艺参数。

[0019] 可被用于分析原油和获取光谱的光谱技术是本领域技术人员已知的。用于获取光谱的光谱技术优选是红外光谱、近红外光谱、^{1}H 核磁共振光谱或 ^{13}C 核磁共振光谱。更优选地，所述技术是红外光谱或近红外光谱。最优选地，所述技术是红外光谱。因为原油中的挥发性组分在光谱测定过程中可能蒸发，优选在测定过程中将原油样品包含在密闭的样品池中。对于核磁共振光谱来说，优选将原油溶解在氘代溶剂如 $CDCl_3$ 中，例如约 50mg 原油溶解在 0.5ml $CDCl_3$ 中。

[0020] 被预测的渣油的物理性能优选是密度、粘度、针入度或软化点。最优选地，所述物理性能是密度或粘度。密度通常按照 ASTM D70 标准在 25℃测定。粘度通常按照 ASTM D445 标准在 100℃，135℃或 150℃测定。针入度通常按照 ASTM D5 标准在 25℃测定。软化点通常按照 ASTMD36 标准使用环球法试验测定。通过预测这些物理性能中的一种或多种，技术人员可以评估原油是否适合于生产可以被用于制备商业上可接受的沥青的浓缩残油。

[0021] 本发明的方法用光谱法分析原油并预测可以通过蒸馏工艺由所述原油得到的渣油的物理性能，所述蒸馏工艺在由工艺参数表示的条件下进行。用于代表蒸馏条件的一种合适的工艺参数是闪蒸深度 (flashdepth)。闪蒸深度是真空蒸馏的、折算到常压的温度。因此，在一个实施方案中，本发明的方法预测可以通过常压蒸馏和真空蒸馏工艺由原油得到的浓缩残油的物理性能，其中所述真空蒸馏在指定的闪蒸深度下进行。

[0022] 用于代表蒸馏条件的另一个合适的工艺参数是浓缩原油收率 (yield on short crude)。浓缩原油收率是由蒸馏工艺得到的渣油的量的量度，以基于久沸残渣的初始重量 / 体积的重量百分比或体积百分比表示。所述收率是蒸馏条件的函数。浓缩原油收率通常按照标准 ASTM D5236 测定。因此，在另一个实施方案中，本发明的方法预测可以通过常压蒸馏和真空蒸馏工艺由原油得到的浓缩残油的物理性能，其中设定所述真空蒸馏的条件以实现指定的浓缩原油收率。

[0023] 所述光谱、物理性能和工艺参数间的关系通过如下方法确定：

[0024] i) 选择一组原油，

[0025] ii) 使用光谱技术来获得所述原油组的一组光谱，

[0026] iii) 通过蒸馏工艺由所述原油组获得一组渣油，其中工艺条件是变化的；并记录表示所述工艺条件的一组工艺参数，

[0027] iv) 测定所述一组渣油的一组物理性能，和

[0028] v）通过统计分析将所述一组光谱与所述一组物理性能和所述一组工艺参数相关联。

[0029] 所述原油组优选由至少 5 种原油组成，更优选由至少 10 种原油组成，最优选由至少 20 种原油组成。所述原油组可以包括原油的调和物。所述原油组优选代表了宽范围的可获得的原油，例如来自至少 5 个不同的地理区域的原油，更优选来自至少 10 个不同的地理区域的原油。增加原油组中的原油的数目和增加原油组中地理区域的多样性可以提供更好的用于关联的数据和改善预测模型的精确性。

[0030] 使用本领域技术人员已知的技术光谱分析原油。由所述多种原油通过蒸馏得到一组渣油。优选地，由所述多种原油通过常压蒸馏和真空蒸馏得到一组浓缩残油。这可以使用标准的实验室设备和技术进行。使用不同的条件（例如由不同的闪蒸深度或不同的浓缩原油收率所表示的不同的条件）来制备所述渣油。优选使用至少 3 种不同的工艺条件（由工艺参数如闪蒸深度或浓缩原油收率来表示），并且更优选使用至少 8 种不同的工艺条件。增加不同工艺条件的数目和范围可以提供更好的用于关联的数据和改善预测模型的精确性。

[0031] 渣油组的物理性能可以使用标准技术测定。

[0032] 所述一组光谱与所述一组物理性能和所述一组工艺参数的关联使用统计分析技术进行。由于大量的计算，统计分析通常在计算机辅助下完成。所述光谱通常经过预处理。预处理将所述光谱数据转化成用于进一步数学处理的合适的格式，并且可以消除随机影响如噪音变化和基线偏移。常用的预处理方法是平均定中 (mean-centring)，自动标定 (auto-scaling) 和多元散射校正 (multiplicative scattercorrection(MSC))。然后通常通过精简和提取覆盖很多变量的信息成小得多的变量组而不损失初始信息的方法分析所述数据。可被用于该分析的技术包括主成分分析 (PCA)，偏最小二乘 (PLS) 回归，PLS 判别分析 (PLS-DA)，软独立建模分类类比 (soft independentmodelling of class analogy(SIMCA))，层次聚类 (hierarchicalclustering(HC)) 和人工神经网络 (ANN)。

[0033] 在另一个方面，本发明提供了用于预测原油用于沥青生产的适用性的方法，其使用本发明的预测可由原油得到的浓缩残油的物理性能的方法。

[0034] 现在结合实施例描述本发明，所述实施例不是为了限制本发明。

实施例

[0035] 原油选择

[0036] 选择一组 22 种原油。所述原油来源于很多地理区域。所述样品被储存在 3℃的冰箱中。在光谱测定前至少 8 小时，使样品达到环境条件 (20℃)。在进行分析之前，通过每 10 分钟一次摇动样品瓶或罐来均化所述样品至少 1 小时。

[0037] IR- 光谱

[0038] IR 测量在室温下在配有 DTGS 检测器的 Perkin-Elmer 2000 傅立叶变换分光计上进行。样品室用干燥空气吹扫以减少水和 CO_2 的干扰。用水平 ATR 附件 (MIRacle，Pike Technologies) 记录光谱，使用 ZnSe/ 金刚石晶体作为反射元件。对于所有光谱，光谱分辨率为 $4cm^{-1}$。采用媒介切趾法 (medium apodisation) 对每个光谱在 25 次扫描累积时记录所述一组原油样品的第一光谱系列。采用媒介切趾法在 50 次扫描累积时记录第二和第三光谱系列。采用开放样品池记录光谱在短的时间内（～ 4 分钟）显示了光谱的变化，特别

是在指纹区，所以所有光谱使用密闭的样品池记录。

[0039] 浓缩残油制备

[0040] 按照标准 ASTM D2892 对原油样品进行常压蒸馏，以生产久沸残渣。按照标准 ASTM D5236 对久沸残渣样品进行真空蒸馏，以生产浓缩残油。

[0041] 浓缩残油性能的测定

[0042] 所述一组浓缩残油的针入度值在 25℃按照 ASTM D5 测定。软化点按照 ASTM D36 使用环球法测定。密度按照 ASTM D70 测定。运动粘度按照 ASTM D445 测定。

[0043] 结果的关联：IR 光谱、浓缩残油性能和闪蒸深度

[0044] 所述 IR 光谱使用主成分分析 (PCA) 预处理，并且将得自所述 PCA 模型的头十个数值用于描述每个光谱。所述 10 个数值和闪蒸深度温度提供了数据矩阵 X。将所述浓缩残油性能用作数据矩阵 Y。进行数据矩阵 X 对数据矩阵 Y 的偏最小二乘 (PLS) 回归。

[0045] 每种浓缩残油性能的 RMSECV（校正均方根误差 (root-mean-square error of validation)）值和 LV（潜在变量）的相应数目显示在表 1 中：

[0046]

浓缩残油性能	单位	平均值	RMSECV	LV
Log（针入度）	Log(0.1mm)	1.68	0.21	3
软化点	℃	46.69	8.62	2
密度	kg/l	1.0045	0.0083	3
粘度	mm^2/s	42.52	1.26	2

[0047] RMSECV 值越低，模型预测性能越好。使用越多的 LV，模型变得越复杂，并且过匹配（增加噪音）的风险增加。针入度、软化点、密度和粘度的测定的性能对通过所述模型预测的值的图显示在图 1-4 中。所述图表显示了对所有四种性能的成功预测，特别是对密度和粘度的成功预测。

[0048] 结果的关联：IR 光谱、浓缩残油性能和浓缩原油收率

[0049] 将得自所述 PCA 模型的头十个数值用于描述每个 IR 光谱。所述 10 个数值和浓缩原油收率值提供了数据矩阵 X。将所述浓缩残油性能用作数据矩阵 Y。进行数据矩阵 X 对数据矩阵 Y 的偏最小二乘 (PLS) 回归。

[0050] 每种浓缩残油性能的 RMSECV（校正均方根误差）值和 LV（潜在变量）的相应数目显示在表 2 中：

[0051]

浓缩残油性能	单位	平均值	RMSECV	LV
Log（针入度）	Log(0.1mm)	1.68	0.38	3

软化点	℃	46.69	9.46	3
密度	kg/l	1.0045	0.0136	3
粘度	mm^2/s	42.52	1.87	3

[0052] 针入度、软化点、密度和粘度的测定的性能对通过所述模型预测的值的图显示在图 5-8 中。再一次地，显示了对所有四种性能的成功预测，尽管 RMSECV 值略微高于基于闪蒸深度的关联。

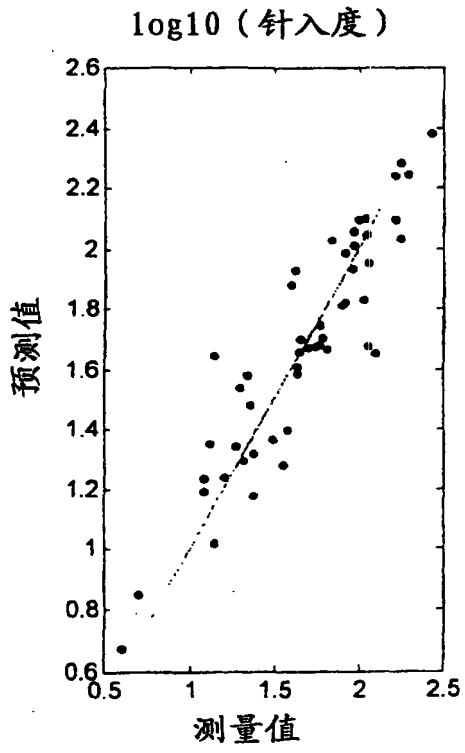

log10（针入度）
预测值
测量值
2.6
2.4
2.2
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.5
1
1.5
2
2.5

图 1

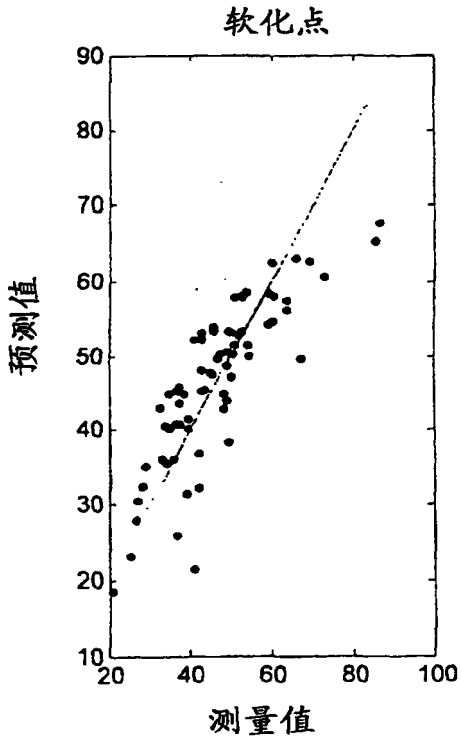

软化点
预测值
测量值
90
80
70
60
50
40
30
20
10
20
40
60
80
100

图 2

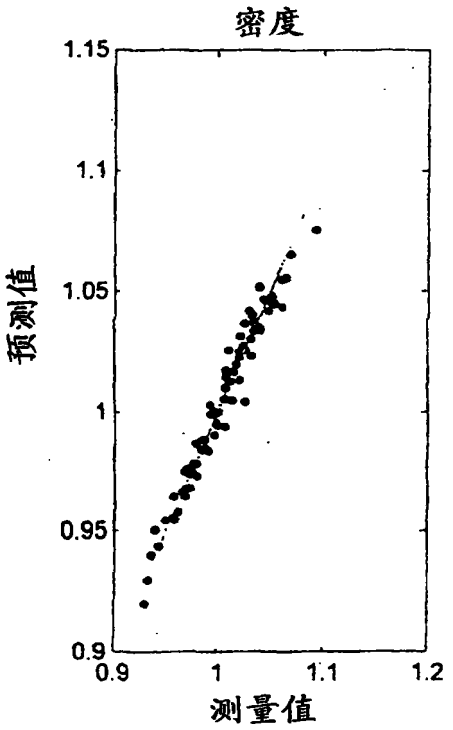

密度
预测值
测量值
1.15
1.1
1.05
1
0.95
0.9
0.9
1
1.1
1.2

图 3

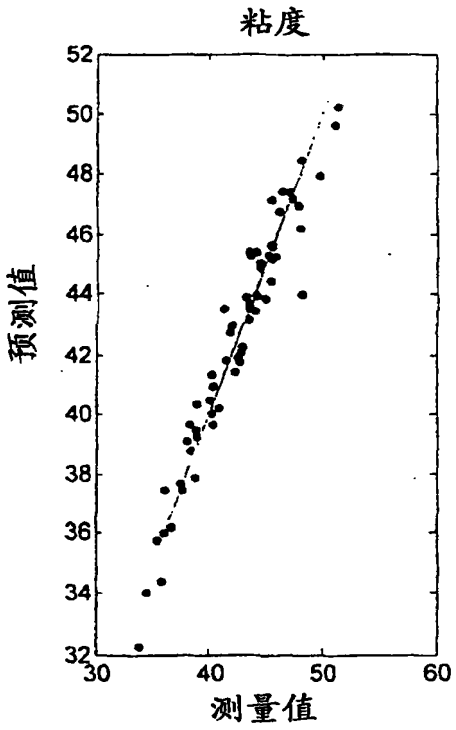

粘度
预测值
测量值
52
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
40
50
60

图 4

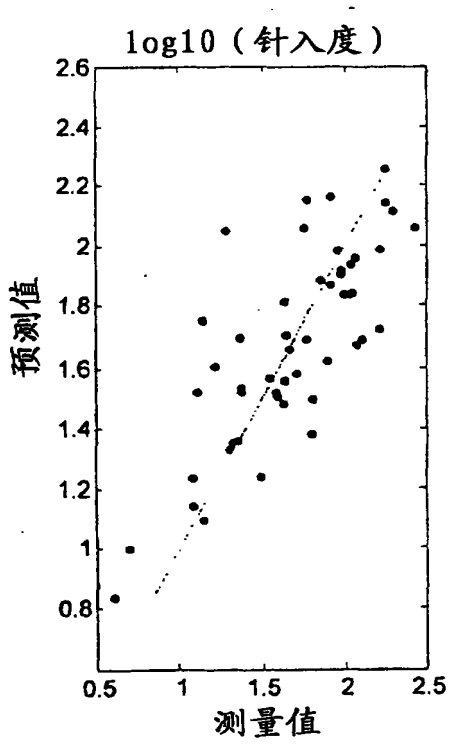

log10（针入度）
预测值
测量值
2.6
2.4
2.2
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.5
1
1.5
2
2.5

图 5

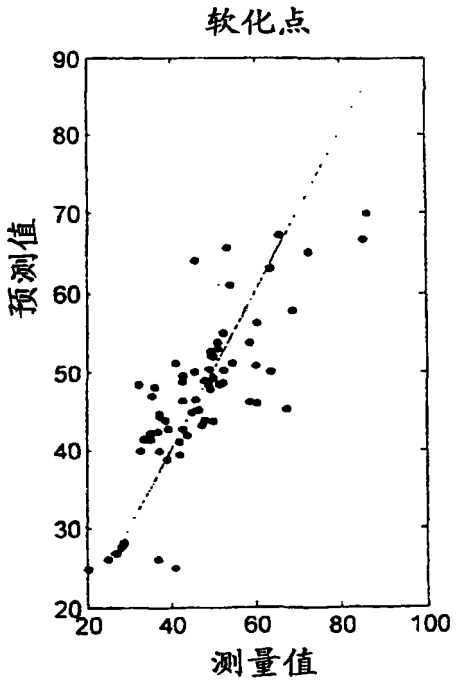

软化点
预测值
测量值
90
80
70
60
50
40
30
20
20
40
60
80
100

图 6

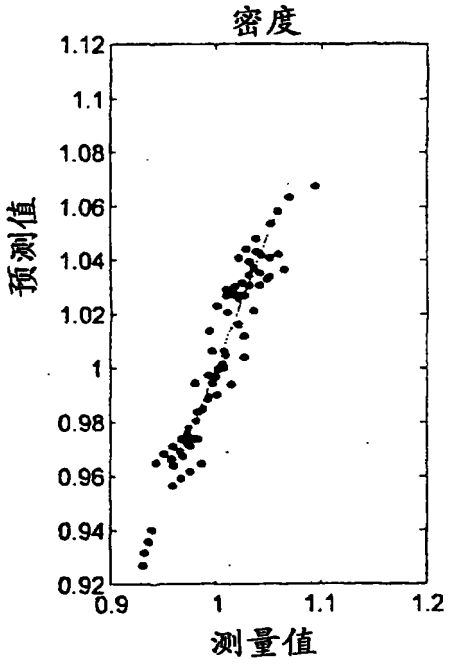

密度
预测值
测量值
1.12
1.1
1.08
1.06
1.04
1.02
1
0.98
0.96
0.94
0.92
0.9
1
1.1
1.2

图 7

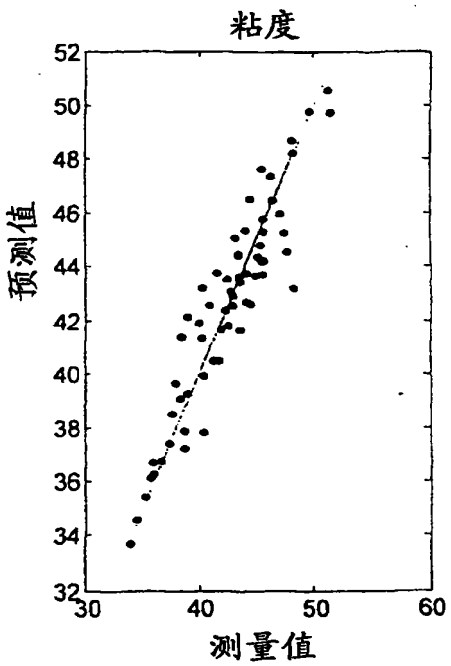

粘度
预测值
测量值
52
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
40
50
60

图 8