

# 组合工艺改进页岩油柴油的色度和安定性

胡玲玲<sup>1</sup>, 李文深<sup>1</sup>, 刘洁<sup>1,2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113000;  
2. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266555)

**摘要:**针对页岩油柴油色度及氧化安定性差的问题,采用自制的复合脱氮剂进行脱氮处理,在络合剂质量分数为3%,络合反应时间为3.0 min,络合反应温度为50℃,助剂加入量为1:1,静置时间为20.0 min的条件下,碱氮脱除率可达到95.17%,精制油色度得到改善。脱氮页岩油柴油采用醇和添加剂进一步精制,在室温,剂油体积比为1:2,添加剂质量分数为0.2%的条件下,精制油色度和氧化安定性等指标均符合0#柴油的标准要求,总收率可达80%以上。

**关键词:**页岩油柴油;碱性氮化物;络合;溶剂萃取

中图分类号:TE662

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0079-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.020

## Combined process for improving color and stability of diesel distillate from shale oil

HU Ling-ling<sup>1</sup>, LI Wen-shen<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract:** In order to improve color and oxidation stability of diesel distillate from Fushun shale oil, pre-treatment of denitrogenation is done by using self-developed composite denitrogenation agent. Removal rate of basic nitrogen is up to 95.17% and the appearance color is improved under the following conditions: 0.03 volume ratio of complex agent to oil, 3.0 minutes of reaction time, 50℃ of reaction temperature, 1:1 volume ratio of the complex agent to assistant, and 20.0 minutes of settlement time. Further refining on denitrified diesel distillate is carried out with alcohol as additive. At room temperature, with 1:2 volume ratio of solvent and oil, and 0.2% of alcohol, the color and oxidation stability of refined diesel oil can meet quality standard requirements of 0# diesel oil. The total yield of refined shale oil diesel distillate obtained from the combined process can reach up to 80%.

**Key words:** diesel distillate from shale oil; basic nitrogen compounds; complex reaction; solvent extraction

全球油页岩蕴藏的页岩油资源量约3 662亿t,比传统石油资源量多50%以上<sup>[1]</sup>,是一种潜在的巨大能源。我国油页岩资源约7 199.4亿t,页岩油资源约476.4亿t,可采出页岩油资源约119.8亿t,居世界第4位<sup>[2-3]</sup>。在石油资源短缺的情况下,如何将页岩油转变成轻质油品,提高其利用价值是摆在研究学者们面前的问题。页岩油是热解产物,与常规石油资源相比,杂质及不饱和烃质量分数均较高,特别是含有较多的氮化物,因此导致由页岩油蒸馏出的柴油馏分中含有较多的氮化物,这些物质的存在,不仅影响页岩油柴油的储存安定性,使油品中胶质增多,颜色变黑,而且在柴油燃烧过程中,释放出大量的NO<sub>x</sub>化合物,污染环境<sup>[4-6]</sup>,因此需要对其进行精制。采用加氢技术精制页岩油柴油<sup>[7-10]</sup>,产品收率高,没有“三废”排放,但需要高压、高氢油比,造成设备投资大,操作费用高。而非加氢技术的优点是设备投资小,工艺操作简单,费用较低<sup>[11-13]</sup>。笔者对抚顺页岩油蒸馏切割得到的柴油馏分进行非加氢精制,采用络合脱氮-溶剂萃取组合工艺改善

其色度和安定性,使其能够符合0#轻柴油的要求。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及试剂

实验用页岩油取自抚顺矿务局页岩油厂。采用原油实沸点蒸馏装置切割出200~350℃的柴油馏分。其性质如表1所示。

表1 抚顺页岩油柴油馏分性质

项目	$P_{20}/$ (g·mL <sup>-1</sup> )	碱氮/ (μg·g <sup>-1</sup> )	凝点/ ℃	$\nu_{20}/$ (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	色度
数据	0.8655	4100	-2	5.0	>5号

复合脱氮溶剂为实验室自制,由助剂、极性络合剂组成。萃取溶剂为醇类复合剂。

### 1.2 试验方法

向250 mL锥形瓶中放入一定量的页岩油柴油,置于恒温水浴中加热至指定温度,向烧瓶中加入一定量的复合脱氮溶剂,在磁力搅拌下反应到指定时间。反应混合物在恒温水浴中静置沉降后,测定油

层(精制油)中碱性氮化物的含量。将脱氮页岩油柴油置于恒温分液漏斗中,加入醇类复合剂进行萃取,搅拌到指定时间后静置分层,得萃取相和萃余相,分别蒸馏回收溶剂后,测定精制油(萃余油)的色度和收率。

### 1.3 分析方法

碱氮测定按 SH/T 0162 法;色度测定按 GB/T 6540 法;氧化安定性按 SH/T 0175 法;凝点测定按 GB/T 510 法。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 络合萃取脱氮试验

#### 2.1.1 反应时间对碱性氮脱除率的影响

在反应温度为 50℃,剂油体积比为 0.03,助剂与络合剂的体积比为 1:1,静置时间为 20 min 的条件下,考察了反应时间对页岩油柴油脱氮效果的影响,如图 1 所示。

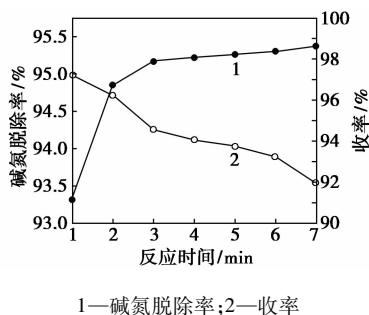


图 1 反应时间对碱性氮脱除率的影响

由图 1 可以得出,碱性氮化物在柴油与溶剂间

的传质比较迅速,在 3 min 之内基本达到平衡。超过 3 min,继续增加反应时间,碱性氮化物的脱除率基本不变。因此取反应时间为 3 min。

#### 2.1.2 反应温度对碱性氮脱除率的影响

在反应时间为 3.0 min,剂油体积比为 0.03,助剂与络合剂的体积比为 1:1,静置时间为 20 min 的条件下,考察反应温度对页岩油柴油中碱性氮化物脱除率的影响,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,反应温度对页岩油柴油的脱氮率有较为显著的影响。当反应温度低于 50℃时,随反应温度升高,碱氮脱除率增加,这是由于升高反应温度可以增加反应速率,当其他试验条件固定时,可以增大碱性氮的转化量,使碱性氮脱除率提高;而当反应温度高于 50℃时,碱性氮的脱除率略有下降,这是由于络合剂与碱性氮的反应为放热反应<sup>[14]</sup>,因此高温对碱性氮的脱除不利,并且随着反应温度的升高,精制油收率下降,因此综合考虑选定反应温度为 50℃。

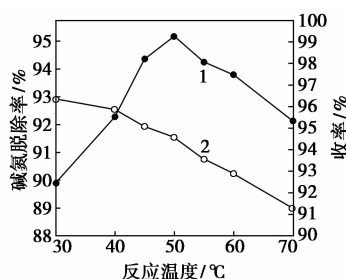


图 2 反应温度对碱性氮脱除率的影响

(上接第 78 页)

### 参考文献

- [1] 方华,朱再旭. 机械行业金属零部件加工的化学清洗[J]. 清洗世界,2014,30(12):31-35.
- [2] 庞健. 有机溶剂清洗作业安全风险浅析[J]. 安全,2013,(1):33-34.
- [3] Julia Boos, Wiebke Drenckhan, Cosima Stubenrauch. On how surfactant depletion during foam generation influences foam properties [J]. Langmuir, 2012, 28(25): 9303-9310.
- [4] Cyril Micheau, Pierre Bauduin, Olivier Diat, et al. Specific salt and pH effects on foam film of a pH sensitive surfactant [J]. Langmuir, 2013, 29(27): 8472-8481.
- [5] Ramesh R, Prajapati, Sunil S Bhagwat. Effect of foam boosters on krafft temperature [J]. J Chem Eng Data, 2012, 57(3): 869-874.
- [6] 武华萍,孙永强,康保安. 非离子表面活性剂的结构与性能的关系[J]. 日用化学品科学, 2012, 35(6): 17-21.
- [7] Lee D, Hansen, Wallace McCarlie V. From foam rubber to volcanoes: The physical chemistry of foam formation [J]. J Chem Educ,

2004, 81(11): 1581-1582.

- [8] Lunkenheimer K, Malysa K, Winsel K, et al. Novel method and parameters for testing and characterization of foam stability [J]. Langmuir, 2010, 26(6): 3883-3888.
- [9] 李高峰. 低泡表面活性剂及其在工业清洗剂中的应用 [J]. 清洗世界, 2015, 31(7): 28-32.
- [10] 李高峰, 张惠文. 低泡防锈性水基金属清洗剂的研究与开发 [J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(9): 496-501.
- [11] 于海飞. 浅析无磷洗涤助剂的发展 [J]. 中国洗涤用品工业, 2014, (2): 47-49.
- [12] 侯万果, 王子君, 田前进. 金属防锈剂的防锈性能及试验验证 [J]. 轴承, 2014, (9): 37-40.
- [13] Gasparac R, Martin C R, Stupnisek E L. In situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors [J]. J Elect Soc, 2000, (2): 548-551.
- [14] 刘仁新. 金属碱性清洗液极限 pH 值的探讨 [J]. 材料保护, 2012, (1): 64-66.
- [15] 吴忠. 超声波清洗对铝件的空化腐蚀影响 [J]. 电子机械工程, 2014, 30(3): 46-48. ■

### 2.1.3 剂油体积比对碱性氮脱除率的影响

在反应时间为 3 min,反应温度为 50℃,静置时间为 20 min 的条件下,考察络合剂用量对碱性氮脱除率的影响,结果如表 2 所示。

表 2 剂油体积比的影响

剂油 体积比	碱氮脱 除率/%	收率/ %	剂油 体积比	碱氮脱 除率/%	收率/ %
0.005:1	68.21	98.62	0.03:1	95.17	94.57
0.010:1	78.87	96.37	0.04:1	95.78	91.26
0.020:1	88.26	95.64	0.05:1	96.10	90.29

由表 2 可见,当剂油体积比小于 0.03,随络合剂用量增加,碱氮脱除率明显增加,而柴油收率呈下降趋势;当剂油体积比大于 0.03,碱性氮脱除率变化不明显,而油品收率继续降低。因此,从生产成本和经济效益两方面考虑,选定剂油体积比为 0.03:1。

### 2.1.4 助剂用量对碱性氮脱除率的影响

助剂用量指络合剂与助剂体积之比。在反应时间为 3 min,反应温度为 50℃,剂油体积比为 0.03,静置时间为 20 min 的条件下,考察助剂用量对页岩油柴油中碱性氮脱除率的影响,结果如表 3 所示。

表 3 助剂用量对脱氮的影响

助剂 用量	碱氮脱 除率/%	收率/ %	助剂 用量	碱氮脱 除率/%	收率/ %
1:0.25	85.32	96.75	1:3	85.05	94.98
1:0.50	92.25	95.19	1:4	80.34	96.32
1:1.00	95.17	94.57	1:5	77.81	97.18
1:2.00	90.32	93.52	1:6	65.23	98.77

由表 3 可见,当络合剂与助剂体积比高于 1:1 时,随助剂用量增加,碱氮脱除率明显增加;当络合剂与助剂体积比低于 1:1 时,随助剂用量增加,碱氮脱除率下降。这是由于少量的助剂可以使络合剂的分子间距离增大,提高了络合剂与油品的接触面积,从而提高了油品的分散度,因此对络合反应有利;但加入过多的助剂则使络合剂浓度降低,在较短的反应时间内,不利于络合反应的进行。并且随助剂用量增加,柴油收率下降。因此综合考虑,选择络合剂与助剂的体积比为 1:1。

## 2.2 复合溶剂萃取精制

在适宜条件下对页岩油柴油馏分进行脱氮处理后,外观上为浅黄且透明,色度也能够满足柴油的指标要求,但放置一周后颜色变深,色度为 7.0 号,因

此为了提高其氧化安定性,必须对其进行二次精制处理。笔者选用某种醇与添加剂 A 组成复合溶剂对脱氮页岩柴油进行萃取脱色。

### 2.2.1 剂油体积比对精制油色度及收率的影响

在萃取温度为 25℃,萃取时间为 3.0 min,静置时间 20.0 min 的条件下,剂油体积比对精制油色度及收率的影响如图 3 所示。

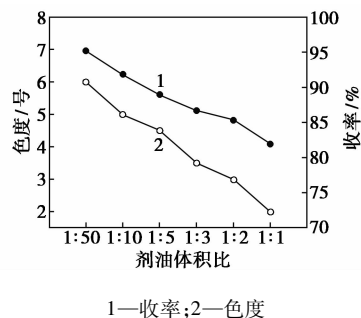


图 3 萃取剂油体积比的影响

由图 3 可以看出,随剂油比增大,柴油的色度降低,且稳定性变好,同时收率也降低;当剂油体积比由 1:50 增大到 1:1 时,页岩柴油的色度由 6.0 降为 2.0,收率由 95.18% 降到 81.97%。综合考虑精制油收率与色度,选定剂油体积比为 1:2,此时,页岩油柴油的色度为 3.0 号,收率为 85.37%,满足产品要求。

### 2.2.2 萃取温度对精制油色度及收率的影响

在萃取时间为 3.0 min,静置时间为 20.0 min 的条件下,考察萃取温度对精制柴油色度和收率的影响,结果如图 4 所示。

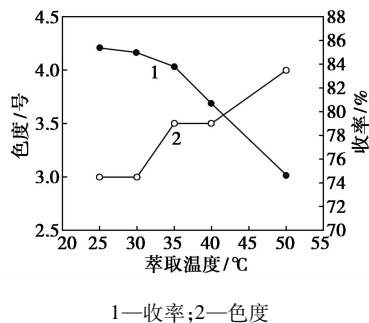


图 4 萃取温度对精制油色度及收率的影响

由图 4 可以看出,随着萃取温度的升高,页岩柴油的色度变差,当温度由 25℃ 升高到 50℃,页岩柴油的色度由 3.0 增大为 4.0,而收率则由 85.37% 下降为 74.64%,主要的原因是当萃取温度升高时,油与醇相互溶解度也增大,一部分柴油溶解在醇里,导致柴油收率下降,同时也降低了萃取剂的萃取能力。因此选择在室温下操作。

### 2.2.3 精制时间对精制油色度及收率的影响

在萃取温度为 25℃, 剂油体积比为 1:2 的条件下, 考察精制时间对精制油色度和收率的影响, 结果如表 4 所示。

表 4 精制时间对精制油色度及收率的影响

精制时间/min	1	2	3	5	10	15	20
色度/号	4.0	3.5	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
收率/%	88.65	86.21	85.37	85.12	85.07	84.70	85.48

由表 4 中可以看出, 页岩柴油中的不安定组分与复合溶剂之间的传质速度较快, 3 min 内即可达到平衡。

### 2.2.4 添加剂质量分数对精制油色度的影响

在萃取温度为 25℃, 剂油体积比为 1:2, 精制时间为 3.0 min 的条件下, 考察添加剂质量分数对精制效果的影响, 结果如表 5 所示。

表 5 添加剂质量分数的影响

添加剂 A 的质量分数/%	0	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5	1.0
色度(号)	5.0	4.0	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0

由表 5 可以看出, 随着溶剂中 A 质量分数的增加, 精制油的色度减小, 精制效果变好, 但 A 的质量分数添加增加到一定程度, 对精制效果的改善影响较小。因此, 选择添加剂 A 的质量分数为 0.2%。

## 2.3 精制效果

采用络合脱氮-溶剂萃取组合工艺, 在上述适宜操作条件下对脱氮页岩油柴油进行精制, 精制柴油放置 3 个月, 柴油色度由 3.0 号变化到 3.5 号, 变化幅度不大, 可见该方法是可行的。具体性质分析如表 6 所示。

表 6 0#柴油与页岩油柴油的主要质量指标对比

项目	主要质量指标	
	0#柴油	0#页岩油柴油
运动黏度(20℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	3.0~8.0	4.9
色度/号	≤3.5	3.5
氧化安定性, 总不溶物/[mg·(100 mL) <sup>-1</sup> ]	≤2.5	2.1
机械杂质	无	无
水分	痕迹	痕迹
酸度/[mg(KOH)·(100 mL) <sup>-1</sup> ]	10	8
凝点/℃	≤0	-2

## 3 结论

(1) 复合脱氮剂能有效地脱除抚顺页岩油柴油中的碱性氮化物, 在剂油体积比为 0.03, 络合反应时间为 3.0 min, 络合反应温度为 50℃, 助剂加入量为 1:1, 静置时间为 20.0 min 的条件下, 碱氮脱除率可达 95.17%, 精制油收率为 94.57%。

(2) 采用溶剂萃取处理脱氮页岩油柴油, 其色度和氧化安定性等指标均符合 0#柴油的标准要求, 由该组合工艺所得到的精制页岩油柴油收率可达 80%。

## 参考文献

- [1] 李丹梅, 汤达祯, 杨玉凤. 油页岩资源的研究、开发与利用进展[J]. 石油勘探与开发, 2006, (6): 657-661.
- [2] 黄鑫, 董秀成, 肖春跃, 等. 非常规油气勘探开发现状及发展前景[J]. 天然气与石油, 2012, 30(6): 38-41.
- [3] 张文忠, 汤达祯, 杨永毅, 等. 中国油页岩综合利用研究及工业前景[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(6): 5-8.
- [4] 唐晓东, 胡涛, 李晶晶, 等. 柴油络合脱氮技术的研究进展[J]. 石油化工, 2014, 43(7): 843-847.
- [5] 范印帅, 刘淑芝, 孙兰兰, 等. 柴油脱氮精制技术研究进展[J]. 化工科技, 2007, 15(2): 63-66.
- [6] Marri M, Ma Xiaoliang, Song Chunshan. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon- and alumina-based adsorbents[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(2): 951-960.
- [7] 于航, 李术元, 靳广州. 抚顺页岩油柴油馏分加氢精制的工艺条件[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(3): 403-406.
- [8] 于航, 李术元, 靳广州, 等. 桦甸页岩油柴油馏分加精制生产清洁燃料油的研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(3): 297-301.
- [9] 于航, 李术元, 靳广州, 等. 抚顺页岩油柴油馏分加氢脱硫动力学[J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(6): 924-928.
- [10] 于航, 李术元, 靳广州. 桦甸页岩油柴油馏分中氮化物的加氢反应性能[J]. 石油化工, 2010, 39(2): 162-166.
- [11] 徐明, 陈登峰, 肖双全, 等. 大庆页岩油脱氮工艺实验研究[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(1): 55-59.
- [12] 李广欣, 韩冬云, 曹祖宾, 等. 页岩油脱氮新方法的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2010, 23(2): 50-52.
- [13] 张哲鸣, 赵德智, 张含明, 等. 页岩油脱碱性氮化物的研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2011, 31(3): 24-27.
- [14] 陈姣, 张爱民, 李东胜, 等. 络合法脱除焦化蜡油中碱性氮化物的实验研究[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(4): 51-55. ■