

# 氧化-蒸馏法改善页岩柴油馏分 氧化安定性的工艺研究

王培, 曹祖宾\*, 韩冬云, 张广仁, 何建国, 刘齐  
(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**页岩柴油馏分中非烃化合物含量较高, 导致油品氧化安定性变差, 难以储存。以新疆页岩柴油馏分为原料, 采用氧化-蒸馏法脱除柴油馏分中的非烃化合物, 改善页岩柴油安定性。主要考察了催化剂种类及用量、反应温度、反应时间、氧气流速等因素对非烃化合物脱除效果的影响。结果表明, 选用  $\text{FeCl}_3$  作催化剂, 催化剂质量分数为 2.0%, 氧气(纯度为 99.2%) 流速为 500 mL/min, 反应温度为 160°C, 反应时间为 2 h 时, 非烃化合物的脱除率最大, 脱硫率达 61.5%, 脱氮率达 49%, 收率达 95.8%。对氧化后的油进行蒸馏, 油品的氧化安定性得到有效改善, 色度始终保持在 3.5 以下。

**关键词:**催化氧化; 脱硫; 脱氮; 蒸馏; 脱色

中图分类号: TE624.5+5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0098-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.024

## Improvement of diesel distillate oxidation stability of Xinjiang shale oil by oxidation-distillation method

WANG Pei, CAO Zu-bin\*, HAN Dong-yun, ZHANG Guang-sa, HE Jian-guo, LIU Qi

(College of Petrochemical Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** The diesel distillate of Xinjiang shale oil has higher non-hydrocarbon compounds, resulting in the reduction of oil oxidation stability and the difficulty in oil storage. In this study, an oxidation-distillation method is employed to remove the non-hydrocarbon compounds from diesel distillate and improve the oxidation stability. The effects of types and amount of catalyst, reaction temperature, reaction time and oxygen flow rate on the removal of non-hydrocarbon compounds are investigated. The results show that the maximum removal rate of non-hydrocarbon compounds can be achieved under the following oxidation conditions: 2.0% mass fraction of  $\text{FeCl}_3$  catalyst, 500 mL/min of oxygen (99.2% of purity) flow rate, 160°C of reaction temperature and 2 hours of reaction time. The desulfurization and denitrification efficiency can reach 61.5% and 49.0%, respectively. The yield is 95.8%. Then, the distillation method is used to treat the resultant oxidized oil, effectively improving the oxidation stability of refined oil. The color is always below 3.5.

**Key words:** catalytic oxidation; desulfurization; denitrification; distillation; decolorization

随着经济的发展,人们对柴油的需求量不断增加,同时对柴油标准要求也是越来越高。近年来,将页岩油轻馏分加工成合格柴油已成为人们研究的焦点。目前,中国的油页岩资源相当丰富,据统计,全国油页岩资源约为  $7.2 \times 10^{11} \text{ t}^{[1-2]}$ , 主要分布在辽宁抚顺、吉林桦甸、新疆宝明以及广东茂名 4 个地区。

页岩柴油馏分约占页岩油的 40% ~ 50%, 他是页岩油实沸点蒸馏切割出的馏分油, 所以会含有较多的烯烃及硫、氮、氧等不安定组分。这些组分与空气中的氧缓慢反应, 结果造成柴油馏分实际胶质增多, 氧化沉渣形成, 安定性变差<sup>[3-6]</sup>, 严重地影响到油品的运输、储存及使用过程, 并且燃烧后还会产生

大量的有害气体, 污染环境甚至形成酸雨。因此, 以页岩柴油馏分为原料生产运输用燃料油, 必须经过深加工处理来脱除馏分油中的硫、氮、氧化合物及降低不饱和烃含量。目前, 改善柴油氧化安定性及色度的研究已有几十年的历史, 但关于非烃化合物含量相对较高、难以处理的页岩柴油馏分报道较少。工业上采取的主要非加氢精制柴油方法包括<sup>[7-8]</sup>: 溶剂精制<sup>[9]</sup>、复合溶剂精制、酸碱精制<sup>[10]</sup>, 虽然精制出的油品稳定性好, 但浓硫酸及醇类溶剂对除去不稳定成分的选择性不够理想, 不仅除去了不安定成分, 同时也除去了其他与生胶无关的成分, 结果导致油品收率偏低。

为此, 笔者以新疆页岩油实沸点蒸馏切割出的

柴油馏分(180~350℃)为原料进行氧化-蒸馏工艺研究。利用充足氧气与柴油馏分中的非烃化合物反应并引入金属离子的方法,能够使这些不安定组分在短时间内发生叠合、缩合等反应,氧化形成沉渣,再通过蒸馏方式切除这些高分子氧化生成物。该方法能使页岩柴油的色度和氧化安定性得到有效地改善。

## 1 实验部分

### 1.1 实验用油及药品

实验用页岩油取自新疆宝明页岩炼油厂,采用原油实沸点蒸馏装置切割出200~360℃柴油馏分。

实验所需主要试剂有 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、氢氧化钠、氧气(纯度为99.2%)。

### 1.2 油品性质分析

利用REN-1000B化学发光定氮仪和微库仑定硫仪测量油品的氮及硫的含量;根据SH/T 0162—1992中所述的方法滴定油品中碱性氮化物的含量;利用石油产品色度测定器测量油品色度;按照GB/T 0175中所述的方法测定油品的氧化安定性;按照GB/T 268中所述的方法测定油品的10%蒸余物残炭。

### 1.3 实验方法

将一定体积的原料油及催化剂置于三口烧瓶中,三口烧瓶还附有回流冷凝器及氧气引入管,加热套加热,达预定温度后鼓入氧气,氧气流量定为500 mL/min,氧化后沉降30 min,分离出油品常压蒸馏。实验装置如图1所示。

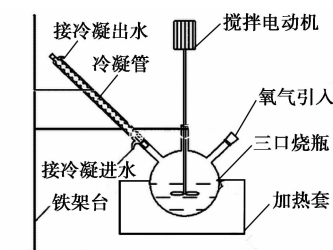


图1 新疆页岩油柴油馏分催化氧化装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 页岩油及其柴油馏分性质

试验用页岩油来自新疆宝明页岩炼油厂,采用原油实沸点蒸馏装置切割出的180~350℃柴油馏分。

新疆页岩油常温下为黑褐色液体,带有刺激性气味。180℃以下的汽油馏分较少,仅有4.28%左

右,180~350℃的柴油馏分较多,约占43%。根据现行的原油分析方法对其进行基本性质分析,结果如表1所示。

表1 新疆页岩油及其柴油馏分性质

项目	分析结果	
	页岩油	柴油馏分
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8962	0.8696
运动黏度(20℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	14.82	4.9
凝点/℃	15	-2
闪点/℃	121	75
w[胶质(硫酸法)]/%	15.73	1.03
w(10%蒸余物残炭)/%	—	1.16
十六烷值	42	44
元素组成/%		
C	85.56	—
H	12.27	—
O	0.8709	—
S	0.3025	0.2705
N	0.9707	0.6025
碱N	0.5136	0.3810

由表1可见,柴油馏分的密度、黏度较小,凝点较低,杂原子质量分数较高,尤其氮的质量分数达到了6 000 μg/g以上。页岩柴油馏分蒸馏后,油品颜色迅速变深至黑色,这给油品的储运和使用带来极大的不便。笔者主要采用氧化-蒸馏法处理页岩柴油馏分,以达到深度脱除杂原子,降低实际胶质和氧化沉渣,改善页岩柴油安定性的目的。

### 2.2 催化剂的初步评选

在催化剂质量分数为2.0%,氧气流速为500 mL/min,反应温度为160℃,反应时间为2 h的实验条件下,考察了 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{AlCl}_3$ 催化剂对页岩柴油馏分硫、氮化合物脱除效果的影响,结果如表2所示。

表2 新疆页岩柴油馏分在不同催化剂下催化氧化后的性质

催化剂	硫脱除率/%	氮脱除率/%	碱氮脱除率/%	收率/%	比色度
$\text{FeCl}_3$	61.5	49.0	68.0	95.8	1.5
$\text{AlCl}_3$	50.4	40.8	56.7	97.3	3.5

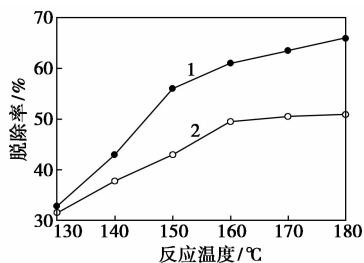
由表2可知, $\text{FeCl}_3$ 作催化剂,其脱硫效率相对较高。当反应温度为160℃时,脱硫率达61.5%,产

物油中硫质量分数由 2 705  $\mu\text{g/g}$  降至 1 041  $\mu\text{g/g}$ 。而  $\text{AlCl}_3$  催化氧化脱硫率相对较低,仅为 50.4%,由此看出 2 种催化剂脱硫效果不同。与催化氧化脱硫相比,氮化物的脱除较为困难,同样的操作条件下,2 种催化剂的催化氧化脱氮效率分别为 49.0% 及 40.8%。这主要是因为 C—S 键的键能小于 C—N 键的键能,因此前者更容易发生断裂而脱除,这就导致催化氧化过程中脱硫率往往高于脱氮率。由表 2 还可知,由  $\text{FeCl}_3$  催化氧化得到的油品色度明显好于  $\text{AlCl}_3$  催化氧化效果,但后者收率略高于前者,这说明油品收率与非烃化合物脱除率成反比,即非烃化合物脱除率越高,油品收率越低。为了兼顾油品收率、比色度及硫、氮脱除效果等因素,宜选用  $\text{FeCl}_3$  作为本实验的催化剂。

### 2.3 工艺条件对新疆页岩油柴油馏分催化氧化精制效果的影响

#### 2.3.1 反应温度的影响

选用  $\text{FeCl}_3$  作为催化剂,在催化剂质量分数为 2.0%,氧气流速为 500 mL/min,反应时间为 2 h 实验条件下,考察了不同温度对页岩柴油馏分硫、氮化合物脱除效果的影响,结果如图 2 所示。



1—脱硫率;2—脱氮率

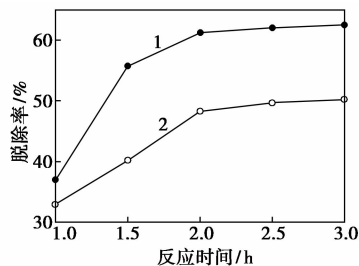
图2 反应温度对硫、氮脱除率的影响

由图 2 可见,催化氧化脱硫效率随着反应温度的升高而明显增大,当温度为 160 $^{\circ}\text{C}$  时,氧化脱硫效率达到 61.8%,相应脱除率比 130 $^{\circ}\text{C}$  时增加了 28%,说明温度的改变对柴油馏分催化氧化脱硫过程影响很大,温度越高越有利于硫化物脱除。催化氧化脱氮效率随着温度的升高也不断增大,当温度大于 160 $^{\circ}\text{C}$  时,随着温度升高氮脱除率趋于平缓,说明该馏分油中氮化物很难脱除,即使在高温下亦难发生反应。此外,虽然温度升高有利于杂原子的脱除,但过高的反应温度会引起裂化副反应发生,导致液体产物收率降低。因此,实验中将该馏分油的催化氧化反应温度定为 160 $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.3.2 反应时间的影响

选用  $\text{FeCl}_3$  作为催化剂,在催化剂质量分数为

2.0%,氧气流速为 500 mL/min,反应温度为 160 $^{\circ}\text{C}$  的实验条件下,考察了不同反应时间对页岩柴油馏分硫、氮化合物脱除效果的影响,结果如图 3 所示。



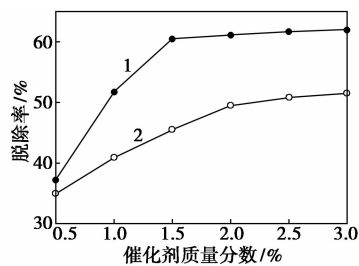
1—脱硫率;2—脱氮率

图3 反应时间对硫、氮脱除率的影响

由图 3 可见,柴油馏分的硫、氮化合物脱除率随着反应时间的增加不断提高。当反应时间为 2 h,氧化硫、氮脱除率分别为 62.1% 和 49.6%,产物油的硫质量分数由 2 705  $\mu\text{g/g}$  降至 1 040.5  $\mu\text{g/g}$ ,氮质量分数由 6 205  $\mu\text{g/g}$  降至 3 164.6  $\mu\text{g/g}$ ;而当反应时间大于 2 h 时,虽然非烃化合物脱除率略有提高,但氧化油会出现碳化现象,严重影响产物油的收率。当反应时间由 2 h 提高到 3 h,产物油收率由 96% 降至 89.2%。鉴于反应时间对柴油馏分硫、氮化合物脱除效果的影响,同时考虑到产物油的收率,实验中将该馏分油的催化氧化时间定为 2 h。

#### 2.3.3 催化剂用量的影响

选用  $\text{FeCl}_3$  作催化剂,在氧气流速为 500 mL/min,反应温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 2 h 实验条件下,考察了催化剂质量分数对页岩柴油馏分硫、氮化合物脱除效果的影响,结果如图 4 所示。



1—脱硫率;2—脱氮率

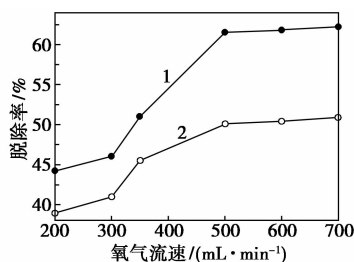
图4 催化剂质量分数对硫、氮脱除率的影响

由图 4 可知,柴油馏分硫、氮化合物脱除率与催化剂质量分数呈正比关系,其用量对该馏分油硫化物脱除效果的影响较为明显。当催化剂质量分数为 2% 时,页岩柴油馏分的硫、氮化合物脱除效果最佳,其脱除率分别为 62% 及 49.8%,产物油中的硫、氮质量分数分别降至 1 028  $\mu\text{g/g}$  及 3 024.9  $\mu\text{g/g}$ ,但

之后随着催化剂质量分数的增加,非烃化合物脱除率趋于平缓,因此最佳催化剂质量分数为2.0%。

### 2.3.4 氧气流速的影响

选用  $\text{FeCl}_3$  作催化剂,在催化剂质量分数为2.0%,反应温度为  $160^\circ\text{C}$ ,反应时间为2 h 实验条件下,考察了氧气流速对页岩柴油馏分硫、氮化合物脱除效果的影响,结果如图5所示。



1—脱硫率;2—脱氮率

图5 氧气流速对硫、氮脱除率的影响

由图5可知,氧气流速的改变对柴油馏分硫、氮化合物的脱除效果影响很大。当氧气流速由200 mL/min 升至500 mL/min 时,催化氧化脱硫率分别从44%提高到61.5%,脱氮率则分别从38.5%提高到50%。而当氧气流速超过500 mL/min 时,随着氧气流速的增加,馏分油中的硫、氮脱除率趋于平缓。故氧气流速选择500 mL/min 为宜。

### 2.4 产物油的性质

选用  $\text{FeCl}_3$  作催化剂,在氧气流速为500 mL/min (100 mL 油),催化剂质量分数为2%,反应温度为  $160^\circ\text{C}$ ,反应时间为2 h 的实验条件下,采用氧化-蒸馏法改善新疆页岩柴油馏分氧化安定性,并对氧化-蒸馏后精致油的部分理化性质进行分析,具体如下表3所示。

表3 新疆页岩柴油馏分及精制油的基本性质

理化性质	柴油馏分	催化氧化产物油
密度( $20^\circ\text{C}$ )/(g·mL <sup>-1</sup> )	0.8696	0.8363
硫质量分数/%	0.2705	0.1040
氮质量分数/%	0.6205	0.3164
闪点/ $^\circ\text{C}$	75	63
凝点/ $^\circ\text{C}$	-2	-5
运动黏度( $20^\circ\text{C}$ )/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4.9	4.1
十六烷值	44	46
比色度	黑色	1.5
溴值/[g Br·(100 g oil) <sup>-1</sup> ]	42.5	2.3
氧化安定性/[mg·(100 mL) <sup>-1</sup> ]	10.5	1.85
w(10% 蒸余物残炭)/%	1.16	<0.3

在选择的实验条件下,采用氧化-蒸馏法改善新疆页岩柴油馏分的氧化安定性,由表3可见,精制油的各项性质都有明显改善。其中油品的密度明显降低;硫质量分数由2 705  $\mu\text{g/g}$  降至1 040  $\mu\text{g/g}$ ;氮质量分数由6 205  $\mu\text{g/g}$  降至3 164.6  $\mu\text{g/g}$ 。而且经过20 d 的室温储藏,油品色度由最初的1.5 变到3.5,1 个月后油品色度保持不变,其结果说明油品的氧化安定性得到了有效地改善。

### 3 结论

(1)对  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$  2 种催化剂进行考察,得出  $\text{FeCl}_3$  具有相对较好的催化氧化脱硫、脱氮效果。在最佳的实验条件下,氧化-蒸馏法可有效地脱除柴油馏分中的非烃化合物,同时保证有较高的收率,达到95.8%。

(2)采用氧化-蒸馏法处理页岩柴油馏分,选取氧气作氧化剂,具有价格低廉、容易制备等优点,此法克服了页岩柴油馏分加氢精制设备投资大和  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化价格昂贵等缺点,是一条无污染、低消耗、操作简单、高环保的绿色工艺路线。

(3)页岩柴油经过氧气氧化-蒸馏后,其氧化安定性及色度得到有效地改善,且精制油品的色度稳定时间长,能够保持在3.5 以下。

### 参考文献

- [1] 钱家麟,尹亮. 油页岩-石油的补充能源[M]. 北京:中国石化出版社,2008:30-38.
- [2] 张立栋,刘洪鹏,贾春霞,等. 我国油页岩的综合利用[J]. 化工进展,2012,31(11):2359-2363.
- [3] Schrepfer M W. Oil and gas[J]. Fuel,1984,82(3):79-84.
- [4] Hiley R W. Storage stability of petroleum-derived diesel fuel[J]. Fuel,1988,67(4):469-473.
- [5] 夏志国. 柴油氧化安定性超标的原因分析及对策[J]. 辽宁化工,2014,(11):1421-1423.
- [6] 吕志风,战风涛,李林,等. 不饱和烃类化合物氧化行为的研究[J]. 石油炼制与化工,2000,31(11):42-45.
- [7] 刘公召. 粗柴油脱色的几种方法[J]. 辽宁化工,1996(5):5-7.
- [8] 李东风,赵俊峰,赵丽. 醚后碳四液化气产粗柴油脱色研究[J]. 河南化工,2015,32(1):32-35.
- [9] 侯丹丹,李丹东,石薇薇,等. 复合溶剂改善桦甸页岩柴油安定性的研究[J]. 化学与粘合,2011,33(6):57-59.
- [10] 管浩,代丽君,李洪彬. 酸碱精制法对柴油进行脱色[J]. 甘肃石油和化工,2008,(1):38-40. ■