

# 抚顺页岩油新型加工工艺研究

李广欣, 韩冬云, 曹祖宾, 马海燕, 李丹东, 石薇薇

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**以糠醛为溶剂萃取剂,对抚顺页岩原油的溶剂精制进行了研究。结果表明,随着剂/油质量比的增大或温度的升高,抽余油的收率不断下降,抽出油收率逐渐升高,但是所得的抽余油质量更好。抽出油重组分调合制备重交及建筑等不同牌号的沥青,抽出油轻组分用于非烃化合物的分离;经过脱氮后的抽余油进行催化裂化,得到各种轻质燃料,脱除的氮化合物也可用于非烃化合物的分离。

**关键词:**页岩油;溶剂精制;抽余油收率;沥青;非烃化合物

中图分类号:TE622

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0074-03

## Study on new processing technology of Fushun shale oil

LI Guang-xin, HAN Dong-yun, CAO Zu-bin, MA Hai-yan, LI Dan-dong, SHI Wei-wei

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Solvent refining of Fushun shale oil with furfural as solvent extraction agent is investigated. The results show that the raffinate yield decreases with the increasing of agent/oil mass ratio or reaction temperature, the extract yield increases under the same conditions, while the quality of raffinate oil is better. Heavy component from extract oil is used for blending different grades of asphalt such as heavy-traffic paving asphalt and building asphalt, light component from extract oil is used for the separation of non-hydrocarbon compounds, all kinds of light fuel oil are received through catalytic cracking experiment with the denitrified raffinate oil, the removed nitrogen compounds are also used for the separation of non-hydrocarbon compounds.

**Key words:** shale oil; solvent refining; raffinate yield; asphalt; non-hydrocarbon compounds

目前页岩油的加工方法主要分为加氢处理和非加氢处理2种<sup>[1]</sup>。加氢处理页岩油可得到液体燃料,包括柴油、石脑油和汽油,生产的柴油稳定性好,产品收率高,没有“三废”排放,但一次性投资大,所需设备费用及操作费用也很高,适合于大型炼油厂;而非加氢处理过程设备投资小,工艺操作简单,费用较低,适合中小型炼油厂,非加氢处理一般包括酸碱精制、溶剂精制、吸附精制和加入稳定剂<sup>[2-5]</sup>等。

本文中采用的是一种溶剂精制的方法,先对页岩油全馏分进行精制,考察了温度、剂油质量比对页岩油抽出油和抽余油收率的影响,得到的抽出油和抽余油分别进行性质分析,针对抽出油非烃化合物含量较高以及性质与石油沥青接近这一特点,实现了抽出油经进一步加工可以得到价值较高的重交道路沥青以及富含氮、硫、氧的非烃化合物组分。抽余油的性质接近于20<sup>#</sup>柴油,可直接利用,或者经进一步脱氮处理后进行催化裂化,得到更多的产品。该工艺完全实现了未经加氢处理直接对抚顺页岩油的加工方法,将对页岩油的加工处理方法具有一定的借鉴意义。该实验易操作,中试成功后可实现工业化。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及试剂

实验原料为辽宁抚顺页岩炼油厂生产的全馏分页岩油(见表1)。

表1 原料油性质

分析项目	分析结果	分析项目	分析结果
密度(20℃)/g·cm <sup>-3</sup>	0.9033	元素质量分数/%	
运动黏度(50℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	11.3	C	86.05
凝点/℃	33	H	11.51
闪点(开口)/℃	137	O	0.69
含酚质量分数/%	3.1	S	0.56
沥青质质量分数/%	0.85	N	1.19
含蜡质量分数/%	20.0	碱氮质量分数/%	0.6509
胶质质量分数/%	42	馏程/℃	
(硫酸法)		<200	3%
残炭质量分数/%	1.63	200~350	35%
		>350	62%

实验所需主要试剂有工业糠醛;丙酮、高氯酸、

收稿日期:2010-09-21;修回日期:2010-12-27

基金项目:辽宁省科技厅基金项目(2008230002)资助

作者简介:李广欣(1982-),女,硕士生,研究方向为页岩油非烃化合物的分离与鉴定,lgx88nihao@126.com;曹祖宾(1962-),男,博士,教授,从事非常规油气开发和利用方面的工作,通讯联系人,0413-6860937,caozubin@tom.com。

冰乙酸、邻苯二甲酸氢钾,均为分析纯。

## 1.2 实验步骤

将一定比例的页岩油与溶剂投入萃取分离仪,升温至设定温度,开动搅拌,使原料液与萃取剂充分混合接触。停止搅拌,使萃取相和萃余相静置分层,将萃取相从放料口放出,萃取相和萃余相分离。用蒸馏方法分别从萃取相和萃余相中回收萃取剂,最终得到萃取剂、抽出油和抽余油。

## 1.3 实验方法和实验仪器

工业生产中采用连续萃取分离方式。首先,采用常压蒸馏的方法去除页岩油中的水分,此过程中页岩油中轻组分会一起被带出来,蒸馏结束后水和轻组分自动分层,将上层轻组分返回抽提塔。然后,将萃取剂和页岩油按比例装进抽提塔,开动搅拌,升温到60℃左右,持续0.5 h左右,使其充分接触。静置分层,抽余油在上层,萃取剂和抽出油在下层。将抽出油与抽余油分离,分别蒸出萃取剂,萃取剂可循环利用,得到抽出油与抽余油。

页岩油溶剂萃取精制工艺流程如图1所示。

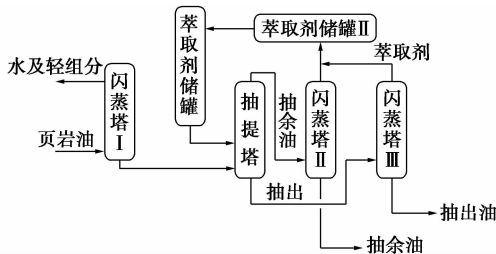


图1 页岩油溶剂萃取精制工艺流程

实验仪器:减压蒸馏装置,称重设备,萃取分离仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂的选择

在萃取过程中,首先要求溶剂有良好的选择性,选择性越好,则产品收率就越高,产品质量也高。对于常用的糠醛、酚、*N*-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂选择:酚的成本较低,但毒性最大;糠醛的物理性质和选择性较好;*N*-甲基-2-吡咯烷酮较糠醛和酚具有更好的溶解能力和热稳定性,但不易得到且成本高。因此选用工业上使用最广泛的糠醛作为溶剂进行实验。

该研究利用糠醛的溶解特性,有选择性地溶解油品中的不同组分,以达到分离的目的。糠醛是一种选择性较大的溶剂,它对页岩油油品中非烃化合物及多环短侧链的烃类(即重芳烃)溶解能力强,而

对油品中少环长侧链的烃类(蜡油组分)溶解能力弱。根据此性质,糠醛与油品在分离设备中均匀接触,又因糠醛密度较大,从上往下沉降,抽出液不断下降,抽提后的抽余液不断上升,在低于临界温度的条件下,抽余液与抽出液因密度差而在塔内分成两相并形成1个界面,使蜡油组分与非烃化合物及重芳烃组分分离。

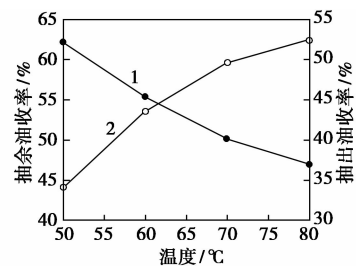
因此该实验研究拟采用糠醛作为溶剂,对原料油中非烃化合物及重质芳烃的抽提,实现综合利用的目的。

### 2.2 溶剂萃取条件的选择

在实验室做单段抽提实验,模拟生产情况,考察糠醛的选择性、溶解性及其温度、剂油质量比对页岩油抽余油收率及脱碱氮率的影响。实验选取操作温度为50~80℃,剂油质量比在(1~4):1。首先确定在剂油质量比为3:1,操作温度50、60、70、80℃条件下,考察页岩油抽余油收率及脱碱氮率随温度变化情况;在温度60℃,剂油质量比为1:1、2:1、3:1、4:1操作条件下,考察页岩油抽余油收率及脱碱氮率随剂油质量比变化的情况。

#### 2.1.1 温度对抽余油收率的影响

以糠醛为萃取剂,在剂油质量比为3:1,停留时间为30 min,操作温度分别为50、60、70、80℃条件下,考察抽余油(页岩油经溶剂萃取后得到的抽余油)收率随温度变化情况。温度对抽余油和抽出油收率的影响如图2所示。



1—抽余油收率;2—抽出油收率

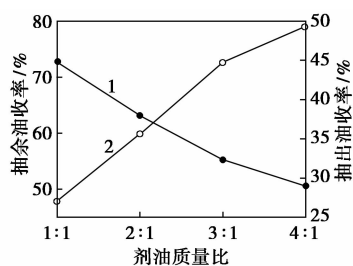
图2 温度对抽余油和抽出油收率的影响

由图2可以看出,在较低温度下,糠醛溶解非理想组分的能力较小,页岩油中的部分非烃化合物和重芳烃没有得到充分的分离,随着温度的升高,糠醛对非理想组分的溶解能力增强,同时对理想组分的溶解性也相对增大,溶剂的选择性下降,抽余油的收率逐渐下降,而抽出油收率不断升高。因此,选择60℃为其最佳萃取温度。

#### 2.2.2 剂油质量比对抽余油收率的影响

以糠醛为萃取剂,在温度60℃,停留时间为

30 min, 剂油质量比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1 的操作条件下, 考察抽余油收率随剂油质量比的变化情况。剂油质量比对抽余油收率的影响如图 3 所示。



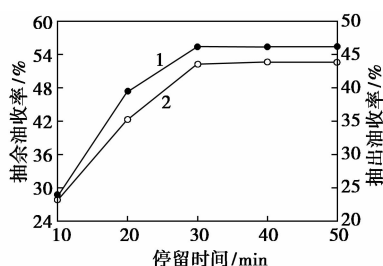
1—抽余油收率; 2—抽出油收率

图 3 剂油质量比对抽余油收率的影响

实验结果表明, 在某一温度下, 非理想组分在糠醛中的浓度达到平衡, 再增加溶剂用量, 非理想组分在糠醛中的浓度减小, 原来的平衡被破坏, 促使非理想组分向糠醛中转移, 达到新的平衡。因此, 剂油质量比越大油品质量越好, 但考虑到剂油质量比的增加使原料处理能力降低, 回收溶剂负荷增加, 操作费用提高。综合考虑选择剂油质量比在 (2~3):1 为宜。

### 2.2.3 停留时间对抽余油收率的影响

以糠醛为萃取剂, 在剂油质量比为 3:1, 操作温度分别为 60℃ 条件下, 考察了停留时间对抽余油收率的影响。停留时间对抽余油收率的影响如图 4 所示。



1—抽余油收率; 2—抽出油收率

图 4 停留时间对抽余油和抽出油收率的影响

由图 4 可知, 抽余油和抽出油的收率随着停留时间的延长而不断增加, 30 min 后抽余油和抽出油的收率变化不大, 因为非理想组分在糠醛中的溶解已达到饱和, 两相已完全分离。所以, 最佳的停留时间选择为 30 min。

### 2.3 抽余油性质分析评价

抽余油常温下为棕黄色膏状固体, 对抽余油进行常规性质分析, 分析结果如表 2 所示。

表 2 抽余油性质

检验项目	检验值	检验项目	检验值
残炭质量分数/%	0.31	硫质量分数/%	0.3744
密度(20℃)/g·cm <sup>-3</sup>	0.8568	氮质量分数/%	0.5089
运动黏度(50℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	8.6	碱氮质量分数/%	0.1743
凝点/℃	34	蜡质量分数/%	34.5
闪点/℃	168	胶质质量分数/%	6.15
燃点/℃	174	馏程/℃	
沥青质质量分数/%	0.350	210	初馏点
灰分质量分数/%	0.0035	313	10%
		350	14%

从表 2 可以看出, 页岩油抽余油凝点较高; 硫、氮含量比石油原油高, 接近于石油渣油中的硫、氮含量; 蜡质量分数高达 34.5%, 高于国内原油的含蜡量; 残炭质量分数 0.31%, 灰分质量分数 0.0035%, 运动黏度 8.6 mm<sup>2</sup>/s(50℃), 指标接近 20# 重柴油性质, 抽余油与 20# 重柴油性质对比, 可知抽余油除凝点高外, 其他指标符合 20# 重柴油指标, 可当 20# 重柴油销售。

由于抽余油氮含量较高, 不宜直接作催化裂化的原料, 可用脱氮后的抽余油作原料来生产轻质燃料油, 脱除的氮化物也可用于非烃化合物的分离; 还可参照石油蜡油的加工利用工艺对页岩油络合精制油进行加工利用。

### 2.4 抽出油性质分析评价

抽出油常温下为黑色黏稠状物, 类似于沥青。抽出油性质分析如表 3 所示。

表 3 抽出油性质

分析项目	分析结果	分析项目	分析结果
密度(20℃)/g·cm <sup>-3</sup>	1.0231	元素质量分数/%	
运动黏度(50℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	15.3	C	86.44
凝点/℃	31	H	10.09
闪点(开口)/℃	143	O	0.91
酚质量分数/%	3.7	S	0.75
沥青质质量分数/%	1.58	N	1.81
蜡质量分数/%	7.2	C/H 质量比	8.65
胶质质量分数(硫酸法)/%	53	软化点/℃	<25
残炭质量分数/%	4.06	针入度/0.1 mm	>300

由表 3 可知, 由于抽出油软化点低, 针入度大, (下转第 78 页)

液滴,并由填料内侧向外侧甩出,离开填料的液体由受液盘收集后,经降液管进入第 4 层液体分布器和第 4 层填料,液体最后从 HERDB 的液体出口流出,进入再沸器。再沸器中的液体部分引出,部分经加热产生蒸汽,从气体进口进入 HERDB 底部,在压力作用下,从 HERDB 的下端依次通过各层旋转的填料。在填料中,蒸汽与液体错流接触进行传质、传热,气液快速达到平衡,使气相中的易挥发组分的浓度越来越大,液相中易挥发组分的浓度越来越小,达到原料液分离的目的。蒸汽从气体出口流出后,依次进入分凝器与全凝器,为提高设备的分离能力,分凝器中的部分液体作为回流液从回流液进口返回到 HERDB 中,其余作为产品引出。HERDB 内转子的转速(决定超重力场强度的大小)由调频器调节。

### 1.2 主要设备性能

该研究采用的 HEPDB 为一立式错流型旋转填料床,其具体结构参见文献[13]。HEPDB 的主要部件,转子及填料的性能如表 1 所示。

表 1 HEPDB 主要部件及填料性能

HERDB	气相管/	液相管/	外径/	高/	材料
	mm	mm	mm	mm	
进口	φ56	φ10	350	640	不锈钢
出口	φ56	φ56			
填料	填料丝直	堆积密度/	比表面积/	空隙率	单层轴向
	径/mm	kg·m <sup>-3</sup>	m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup>		高度/mm
	φ0.285	361.72	325.4	0.9539	100

(上接第 76 页)

不适宜直接当沥青使用。用实沸点蒸馏将抽出油中的轻组分蒸馏出来,可作为非烃化合物进一步分离的原料,非烃化合物经组分分析后,通过络合萃取等方法可分离出酚类、吡啶类、喹啉类等重要化工原料;抽出油重组分调合制备重交及建筑等不同牌号的沥青。

### 3 结语

(1) 用糠醛作溶剂萃取剂对抚顺页岩油进行溶剂萃取,当剂油质量比为 3:1,反应温度为 60℃,停留时间为 30 min 时,抽余油收率为 55.37%,抽出油收率为 43.60%。

(2) 经糠醛萃取后的抽余油可直接当 20# 重柴油销售;还可用络合精制等方法脱氮后进行催化裂化生产各种轻质燃料油,脱除的氮化物可用于非烃化合物的分离;可参照石油蜡油的加工利用工艺对

### 1.3 实验条件

实验利用 SQ206 气相色谱测量回流液和再沸器乙醇浓度;利用调频电机调节旋转速度;利用液体流量计测定回流流量;利用 U 形差压计测定旋转填料床气相压降。实验条件如表 2 所示。

表 2 操作条件

原料流 量( $F$ )/ mol·h <sup>-1</sup>	原料浓度 ( $c_f$ )/摩尔 分数	超重力 因子 ( $\beta$ )	回流比 ( $R$ )	操作 压力	进料 温度	加热 功率/ kW
0.925 ~ 1.851	0.2425	20 ~ 120	1.5 ~ 4.0	常压	室温	11

## 2 结果与讨论

精馏设备的传质性能可以用理论塔板数 (NTU) 和等板高度 (HETP) 来表示。理论塔板数的计算应用 Huffman formula 公式<sup>[14]</sup> 计算。等板高度为填料轴向厚度与理论塔板数的比。

### 2.1 超重力因子对高效旋转精馏床传质性能的影响

超重力因子是衡量旋转精馏床内超重力场强度的性能指标<sup>[9]</sup>,可通过电机的旋转来进行调节。

在原料流量为 0.925 mol/h、原料摩尔分数为 0.2425、回流比为 1.5 的操作条件下,高效旋转精馏床的理论塔板数与等板高度随超重力因子的变化关系如图 2 及表 3 所示。

页岩油络合精制油进行加工利用。

(3) 抽出油重组分调合制备重交及建筑等不同牌号的沥青,抽出油轻组分用于非烃化合物的分离;抽余油通过脱氮后得到脱氮油,脱氮油经过催化裂化,得到裂解气、汽油、柴油、重油产品,含氮化合物用于非烃化合物的分离。

### 参考文献

- [1] 赵桂芳,姚春雷,全辉. 页岩油的加工利用及发展前景[J]. 当代化工,2008,10(5):496-499.
- [2] 肇永辉. 我国油页岩的主要性质及利用[J]. 沈阳化工,2000,29(2):78-80.
- [3] 张胜,杨秋水,李似欣. 络合法分离页岩油中的含氮化合物[J]. 石油大学学报:自然科学版,1996,20(增刊):77-80.
- [4] 张胜,杨秋水,李似欣. 抚顺页岩油的络合与精制[J]. 石油大学学报:自然科学版,1996,20(3):92-95.
- [5] 李小斌. 抚顺页岩油生产轻柴油及调和油的研究[D]. 北京:中国石油大学,2003. ■