

利用抚顺页岩油生产0[#]柴油的研究

盛强, 姜岩, 李东胜*, 李晓鸥, 刘洁

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺1130011)

摘要:利用实验室自制复合溶剂络合精制抚顺页岩油脱除其中碱性氮化物, 考察了反应时间、反应温度、剂油比、助剂加入量对精制效果的影响。确定最佳实验条件为: 反应时间为5 min, 反应温度为60℃, 剂油体积比为0.06, 助剂体积比为1:1, 此条件下精制油收率为91.62%, 最后对精制油进行蒸馏萃取得到合格的0[#]柴油。

关键词:络合; 精制; 蒸馏; 萃取; 脱色

中图分类号: TE624.51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0117-03

Production of No. 0 diesel by using fushun shale oil

SHENG Qiang, JIANG Yan, LI Dong-sheng*, LI Xiao-ou, LIU Jie

(College of Petroleum and Chemical Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The laboratory self-made compound solvent is used to refining Fushun shale oil by complexing the basic nitrogen compounds. The effects of reaction time, temperature, ratio of solvent and oil and amount of additives are studied. The optimal conditions are shown as follows: 5 minutes of reaction time, 60℃ of temperature, 0.06 volumetric ratio of solvent and oil and 1:1 volumetric ratio of additives. Under this condition, the yield of refined oil can reach 91.62%. The qualified 0[#] diesel oil can be finally obtained by distillation and extraction of refined oil.

Key words: complexing; refining; distillation; extraction; decolorization

当今世界能源问题日益严重, 寻找替代能源, 走能源可持续发展道路已成为当前能源战略中的迫切任务。世界页岩油的储量巨大, 我国大量页岩油作为锅炉或船舶燃料直接烧掉了, 这是能源的低值利用。综合开发利用页岩油对我国走能源可持续发展道路具有举足轻重的作用^[1-6]。如对页岩油直接进行柴油馏分切割, 所得馏分油虽能满足0[#]柴油的质量标准, 但色度极不稳定, 收率小于45%。这是由于页岩油的氮化物质量分数在12 000 μg/g以上, 尤其是碱性氮化物的质量分数极高, 高达5 000 μg/g以上, 碱性氮质量分数过高是影响柴油氧化安定性的主要原因。为了提高柴油氧化安定性, 笔者提出通过溶剂精制脱除页岩油中部分氮化物特别是碱性氮化物, 最后经蒸馏萃取制得合格的0[#]柴油^[7-10]。

1 试验部分

1.1 试验原料及性质

试验原料为抚顺页岩油厂生产的页岩油, 其性质如表1所示。

表1 抚顺页岩油部分性质

分析项目	分析结果	分析项目	分析结果
密度/(g·cm ⁻³)	0.8903	水分质量分数/%	0.24
运动黏度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	11.22	灰分质量分数/%	0.08
凝固点/℃	36	碱氮质量分数/%	0.582
机械杂质质量分数/%	0.44	总氮质量分数/%	1.25

1.2 试验试剂及仪器

试验主要仪器: FA2004 分析天平; ZD-2A 型自动电位仪; E-201-C 型 pH 玻璃复合电极, HHS-2 透明数显恒温水浴; JJ-160S 数显电动搅拌器。

化学试剂: 苯、高氯酸、醋酸酐、冰醋酸和邻苯二甲酸氢钾, 均为分析纯; 试验室自制复合脱氮溶剂, 具有高效性和高选择性, 由助剂、极性络合剂组成; 萃取过程中采用的试剂仍为试验室自制, 是一种醇类复合剂。

1.3 试验原理

页岩油中的氮化物含有孤对电子, 能够提供电子(即 Lewis 碱), 而 Lewis 酸类化合物为电子对接受体, 两者可形成配位键。复合溶剂中的 Lewis 酸

收稿日期: 2013-09-22

作者简介: 盛强(1986-), 男, 硕士生, 研究方向为油品添加剂、油砂分离及尾砂后处理, shq0433@163.com; 李东胜(1965-), 男, 硕士, 教授, 主要从事油品添加剂、油砂方面的研究, 通讯联系人, lds8783@163.com。

与氮化物进行络合反应生成配位化合物(即络合物)进入溶剂相,依靠自然沉降的方式使其与原料油分离,从而使碱性氮化物脱除^[11]。根据萃取理论的“相似相容”机理对柴油馏分中残余的吡啶、喹啉、吡咯等影响油品安定性含氮化合物采用某醇类的复合溶剂萃取脱除。

1.4 试验方法

用 500 mL 三口烧瓶称取一定量页岩油,将烧瓶放入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并进行搅拌,搅拌到指定时间后停止搅拌,使其在恒温水浴中静置沉降,使碱性氮化物自然沉降,与原料油分离,得到精制油。

1.5 分析方法

采用中华人民共和国专业标准 ZBE 30003—1986,利用高氯酸-冰醋酸非水滴定法测定油品中碱性氮化物的含量。

2 试验结果讨论

2.1 页岩油精制试验

2.1.1 反应时间对页岩油碱性氮脱除率的影响

试验条件:反应温度为 60℃,剂油体积比为 0.06,助剂体积比为 1:1,静置时间为 30 min。用实验室自制的复合溶剂脱除页岩油中碱性氮化物,分析了不同反应时间下页岩油中残余碱性氮化物的质量分数,并将其转化成碱性氮脱除率,如图 1 所示。

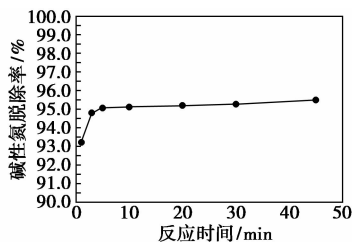


图 1 反应时间对碱性氮脱除率的影响

由图 1 可以得出,反应时间对抚顺页岩油中碱性氮化物的脱除的影响不是很明显。当反应进行到 1 min 时,抚顺页岩油中碱性氮化物的脱除率为 93.21%;当反应时间为 5 min 时,碱性氮脱除率为 95.07%;继续增加反应时间,碱性氮化物的脱除率稍有提高。故抚顺页岩油的精制反应时间为 5 min 最好。

2.1.2 反应温度对页岩油碱性氮脱除率的影响

试验条件:反应时间为 5 min,剂油体积比为 0.06,助剂体积比为 1:1,静置时间为 30 min。用实验室自制的复合溶剂脱除页岩油中碱性氮化

物,分析了不同反应温度下页岩油中残余碱性氮化物的质量分数,并将其转化成碱性氮脱除率,如图 2 所示。

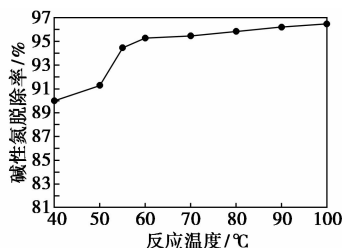


图 2 反应温度对碱性氮脱除率的影响

由图 2 可以看出,反应温度对抚顺页岩油中碱性氮化物的脱除率有较为显著的影响。当反应温度为 40℃时,碱性氮的脱除率为 89.98%;当反应温度为 60℃时,碱性氮的脱除率为 95.27%,脱除率明显提高。反应温度进一步升高,碱性氮脱除率提高的幅度不明显。其原因为:温度影响反应的速率,对于络合反应也是一样,温度升高,络合反应速率加快,使得在单位时间内碱性氮化物的脱出率增大;另一方面,抚顺页岩油中的氮化合物吡啶、喹啉系化合物及其衍生物为主,脱氮剂和抚顺页岩油中碱性氮化物的络合反应与常规酸碱反应类似,为放热反应,因此高温对碱性氮的脱除率不利。故反应温度定为 60℃较合适。

2.1.3 剂油体积比对页岩油碱性氮脱除率的影响

试验条件:反应时间为 5 min,反应温度为 60℃,助剂体积比为 1:1,静置时间为 30 min,用实验室自制复合溶剂脱除页岩油中碱性氮化物,测定不同剂油体积比条件下页岩油中残余的碱性氮含量,试验结果如图 3 所示。

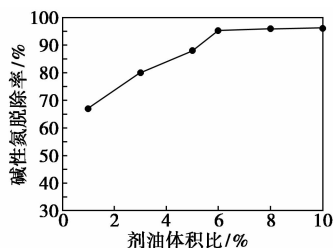


图 3 反应剂油体积比对碱性氮脱除率的影响

由图 3 可以得出,剂油体积比对抚顺页岩油中碱性氮化物的脱除率的影响较大,当剂油体积比增大时,页岩油中碱性氮化物的脱除率随着增大;剂油体积比从 1% 增大到 6% 时,页岩油中碱性氮化物的脱出率从 67.11% 增加到 95.27%;当继续增大剂油体积比,页岩油中碱性氮化物的脱出率增大的幅度

不明显,且增大剂油体积比使得页岩油精制油的后处理难度增大。因此,将剂油体积比定为6%。

2.1.4 助剂体积比对页岩油碱性氮的脱出率的影响

实验条件:反应时间为5 min,反应温度为60℃,剂油体积比为0.06,静置时间为30 min,用实验室自制复合溶剂脱除页岩油中碱性氮化物,测定在不同的助剂体积比条件下页岩油中碱性氮的脱除率,试验结果如图4所示。

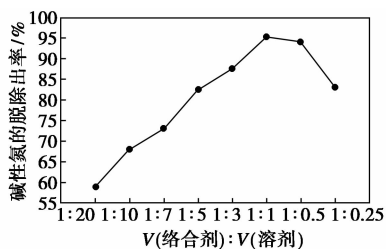


图4 助剂加入量对碱性氮脱除率的影响

由图4可明显看出,当助剂体积比在1:0.25~1:1之间,碱性氮脱除率有上升趋势,但当助剂体积比在1:1之后,碱性氮脱除率下降,页岩油中残留的碱性氮的质量分数增加,其中,在1:1~1:2之间时下降尤为迅速。加入适量助剂能够促进某些化学的进行且可以提高反应的效率。实验中所加入的助剂可以使络合剂的分子间距离增大,这样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脱氮剂浓度降低,故脱氮率降低。所以,稀释剂的加入量不能过多。因此,助剂体积比为1:1。

2.2 萃取脱色试验

2.2.1 萃取脱色的必要性

在反应时间为5 min,反应温度为60℃,剂油体积比为0.06,助剂体积比为1:1,静置时间为30 min的条件下,将精制后的页岩油切割365℃以下的柴油馏分,收率大约在45%左右,柴油馏分凝点、色度等技术参数均能满足0#柴油的指标要求,但氧化安定性差,放置2~3 d后开始变色,最终变为黑色。为了满足市场上轻质燃料对色度的要求,提高其氧化安定性,必须对其进行二次精制处理。在查阅大量参考文献基础上,经过实验考察,笔者选用某种醇与微量添加剂组成复合溶剂对页岩柴油进行萃取。

在室温,反应时间为5 min,萃取剂油体积比为1:2,静置时间为30 min条件下,取上层油样进行部分理化性质分析,实验结果如表2所示。

表2 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 ² ·s ⁻¹)	3.0~8.0	5.0
灰分质量分数/%	≤0.025	≤0.020
机械杂质	无	无
水分	痕迹	痕迹
闪点(闭口)/(℃)	≥60	≥60
酸度/[mg(KOH)·(100 mL) ⁻¹]	10	8
凝点/(℃)	≤0	≤-3

由表2可以看出,在此条件下得出的0#页岩柴油的质量指标达到了市场上0#柴油的指标要求,放置3个月,柴油色度由13变化到15,变化幅度不大,可见此方法是可行的。在实验中,剂油体积比对萃取效果的影响及萃取剂的回收利用将待进一步探讨。

3 结论

(1)所选用的复合脱氮溶剂能有效地脱除抚顺页岩油中碱性氮化物,同时保证有较高的收率,达到91.62%。

(2)复合脱色萃取剂能有效地改善页岩柴油的色度,稳定时间长,满足0#柴油标准。

参考文献

- [1] 张志正. 建设油页岩电厂开发广东新能源[J]. 广东电力, 1991, (3): 7-11.
- [2] 刘伯谦. 油页岩在国家能源结构中的地位[J]. 中国能源, 1999, 2: 19-21.
- [3] Carter S D, Robl T L, Rabel A M. Processing of eastern US oil shale in a multistage fluidized bed system[J]. Fuel, 1990, 69(9): 1124-1127.
- [4] Roberts M J, Rue D M, Lau F S. Pressurized fluidized-bed hydroretorting of six eastern shale in batch and continues laboratory-scale reactors[J]. Fuel, 1992, 71(3): 335-340.
- [5] Roberts M J, Rue K M, Lau F S. Pressurized fluidized-bed hydroretorting of raw and beneficiated eastern oil shale[J]. Fuel, 1992, 71(12): 1433-1439.
- [6] Harada K. Research and development of oil shale in Japan[J]. Fuel, 1991, 71(9): 1121-1125.
- [7] 侯美生. 炼油工程师手册[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995: 239-241.
- [8] 唐晓东, 徐荣. 乙醇-水萃取精制直馏柴油的研究[J]. 化学工业与工程, 1997, 14(3): 16-20.
- [9] 唐晓东, 徐荣, 等. 高酸度柴油精制剂回收环烷酸的新工艺研究[J]. 西南石油学院学报, 1994, 16(s): 90-97.
- [10] King C J. Handbook of separation process technology[M]. New York: John Wiley, 1987.
- [11] 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. ■