

# 原位定向焦化脱氮剂的筛选与应用

何仲文, 裘志浩, 殷强锋, 石尧麒, 周长路, 辛忠\*

(上海市多相结构材料化工重点实验室, 华东理工大学, 上海 200237)

**摘要:** 基于原位定向焦化脱氮法, 首先考察了有机酸、氧化活性炭及实验室自制的 DN-1 三种脱氮剂脱除含氮化合物的效果。结果显示, DN-1 体系的氮脱除效果最为显著。随后对基于 DN-1 脱氮剂的原位定向脱氮工艺进行了研究。研究结果表明, 工艺采用分步焦化, 且 DN-1 水溶液质量分数为 25% 时, 脱氮效果最佳, 焦化产物的碱氮质量分数可降至 655  $\mu\text{g/g}$ , 总氮质量分数降为 1 889  $\mu\text{g/g}$ , 达到催化裂化操作的常规要求。

**关键词:** 原位脱氮; 延迟焦化; 焦化蜡油; 氮含量

中图分类号: TE65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0122-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.030

## Selection and application of denitrifiers for *in situ* directional coking denitrification

HE Zhong-wen, QIU Zhi-hao, YIN Qiang-feng, SHI Yao-qi, ZHOU Chang-lu, XIN Zhong\*

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Organic acid, activated carbon, and DN-1 (made in laboratory) are used as the denitrifiers in the *in situ* directional coking denitrification process. Their performances are investigated. The results reveal that DN-1 exhibits the best denitrification performance. The *in situ* directional denitrification process based on DN-1 is also studied. Two-steps coking process, including 12 hours of pre-coking at 180°C and the coking process afterward, is undertaken. The best nitrogen removal effect can be achieved when 25% DN-1 aqueous solution is added. The basic nitrogen content and total nitrogen content in coking gas oil can be reduced to 655 ppm and 1889 ppm, respectively, which satisfies the requirements of catalytic cracking.

**Key words:** *in situ* denitrification; delayed coking; coker gas oil; nitrogen content

延迟焦化是我国炼油工业渣油轻质化的主要手段, 他能够把大多数渣油和重油转化成裂化原料——焦化蜡油 (CGO)<sup>[1]</sup>。但焦化蜡油中的氮化物会在裂化催化剂表面热解缩合积炭, 覆盖活性中心<sup>[2]</sup>, 特别是碱性氮化物会吸附在催化剂的酸性中心上, 使催化剂中毒<sup>[3]</sup>, 且氮化物燃烧后易造成大气污染<sup>[4]</sup>。因此, 降低焦化蜡油的氮含量意义重大。

目前脱氮的方法主要有加氢脱氮<sup>[5-6]</sup>、溶剂萃取<sup>[7-8]</sup>、酸中和<sup>[9-10]</sup>、吸附脱氮<sup>[11-13]</sup>和络合脱氮<sup>[14-15]</sup>等。这些方法都需要在 CGO 后增加一道脱氮新工序。基于现有的延迟焦化工艺和设备, 笔者提出了一种增强结焦脱氮的新方法——原位定向焦化脱氮法, 该方法使用脱氮剂在焦化过程中捕捉或固定 CGO 中的含氮化合物, 将其原位转化成焦炭或分解成气体, 使 CGO 符合工艺要求。

基于原位定向焦化脱氮法, 考察了有机酸、氧化活性炭及实验室自制的脱氮剂 DN-1 三者在此过程中定向脱氮的效果, 并研究了基于 DN-1 脱氮剂的

脱氮工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

原料油为中海油大榭石化/舟山石化有限公司延迟焦化装置的分馏塔底油。脱氮剂有机酸为丙二酸 50%、乙二醇 45%、丁二酸酐 5% 的混合物; 氧化活性炭按文献[24]中所述的方法将活性炭经脱灰、脱酸、活化等步骤制备得到; DN-1 体系为课题组自行开发, 其为主脱氮剂 DN-1 的水溶液。所有原料均为市售产品, 使用前未经特殊纯化处理。

### 1.2 实验装置

FY-V-10L 型实沸点蒸馏仪; KY-4 型微机碱氮测定仪, 江苏姜堰科苑电子仪器有限公司生产; Antek 9000 型荧光硫氮分析仪, 美国 Anetek 公司生产; 延迟焦化模拟装置, 实验室自制。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 实沸点蒸馏

分馏塔底油实沸点蒸馏的 ASTM 标准由 2 台仪

收稿日期: 2016-03-07

基金项目: 中海石油舟山石化有限公司合作项目 (ZSHT-FW-2012-011)

作者简介: 何仲文 (1967-), 男, 博士研究生, 研究方向为能源化工, hezhw@cnoc.com.cn; 辛忠 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为能源化工, 通讯联系人, xzh@ecust.edu.cn。

器组成,低于400℃蒸馏按标准号 ASTM D2892 执行,高于400℃按标准号 ASTM D5236 执行。

### 1.3.2 原位定向脱氮

将一定量的脱氮剂与分馏塔底油混合,密封于反应釜中。一步焦化直接将混合物料升温至500℃,控制压力为0.2 MPa,焦化反应一定时间;分布焦化将物料升至一定的温度后,预焦化数小时,然后升温至500℃,控制反应压力为0.2 MPa,进行焦化反应,得到焦化产物油。最后,将焦化产物油减压蒸馏后得到焦化蜡油。

### 1.3.3 氮含量测定

利用 KY-4 碱氮测定仪测定碱氮质量分数,操作标准参照国家标准《SH/T 0162. 石油产品中碱性氮测定法》<sup>[16]</sup>。荧光硫氮分析仪测定各种油品的总氮质量分数,操作标准参照国家标准《SH/T 0704 石油及石油产品中氮含量测定法》以及《SH/T 0657 液态石油烃中痕量氮的测定法》<sup>[17-18]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料油分析

实沸点蒸馏是对原油进行质量评价工作的基础。笔者对原料油进行切割,研究了其碱氮质量分数、总氮质量分数的分布规律。结果如表1所示。

表1 分馏塔底油实沸点蒸馏各组份氮含量

序号	馏程/℃	质量分数/ %	碱氮质量分数/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	总氮质量分数/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	170~225	0.7	13.1	52.6
2	225~257	3.0	282.2	625.5
3	257~289	3.0	639.9	1723
4	289~313	2.4	997.9	2936
5	313~340	3.2	1193	3733
6	340~394	0.6	1278	4154
7	394~415	3.8	1498	5098
8	415~430	8.6	1584	5490
9	430~442	8.4	1619	6031
10	442~456	7.4	1700	6097
11	456~475	6.6	1662	6171
12	475~500	6.8	1697	5890
13	500~525	5.6	1610	5816
14	525~	37.5	2741	7131
15	损失	2.5	—	—

分馏塔底油主要由高沸点馏分组成,沸点超过

300℃的占比超过90%。随着沸点的提高,碱氮质量分数和总氮质量分数明显增大,超过525℃馏分的质量分数达到37.5%,其碱氮质量分数高达2741  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,总氮质量分数高达7131  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,传统焦化脱氮率不高的原因是高占比、高氮质量分数的高沸点馏分脱氮效果差。各窄馏分的碱氮质量分数和总氮质量分数的变化趋势基本一致,约占1/3。

另外,将表中各窄馏分的总氮质量分数与该馏分对应的质量分数相乘后得到分馏塔底油的总氮质量分数为5934  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,与利用仪器实际测量值5907  $\mu\text{g}/\text{g}$ 相比,误差为0.5%,说明测量值和分析方法准确可靠。

### 2.2 原位定向脱氮剂的筛选

文献[19]中,有机酸脱氮剂对于重质油脱氮效果十分理想;另外,也有报道<sup>[20-22]</sup>,活性炭表面存在的含氧官能团对于含氮化合物的吸附十分有效。因此,笔者分别选取了这2种脱氮剂和实验室自制的脱氮剂 DN-1,考察了其对 CGO 原位定向脱氮的效果。

表2 模拟焦化实验结果数据表

脱氮剂	原料油	传统焦化	有机酸	氧化活性炭	DN-1
剂油质量比	—	—	1:10	1:8	1:8
碱氮质量分数/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1957	990	978	972	813
碱氮脱除率/%	—	49.9	50.0	50.3	58.5

从表2可见,传统焦化产物油碱氮质量分数为990  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。当加入脱氮剂焦化后,各产物油的碱氮质量分数均有所下降。但有机酸和氧化活性炭的脱除效果并不明显。原因是焦化过程中,500℃的高温使得有机酸液体脱氮剂分解,而原先在较低温度下被脱氮剂捕捉的含氮化合物重新被释放出来,失去了脱氮剂的固氮作用。3种脱氮剂中 DN-1 体系的碱氮脱除效果较为显著,碱氮的质量分数为813  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,其脱氮原理是 DN-1 在高温脱水后的产物能够与含氮化合物结合,在焦化过程中,将氮化物固定,有助于定向大量生成焦炭,使得焦化产物油中的氮化物减少。

### 2.3 基于 DN-1 脱氮剂的原位定向脱氮工艺研究

#### 2.3.1 焦化方式对产物油脱氮率的影响

采用2种不同的焦化方式进行脱氮,分别为传统焦化工艺及两步逐级升温的焦化方式,其他工艺条件相同。实验结果如表3所示。

表3 焦化方式对产物油脱氮率的影响

焦化方式	DN-1 原位脱氮焦化	
	一步焦化	分步焦化
产物油碱氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	813	671
碱氮脱除率/%	58.5	65.7
产物油总氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	2604	2208
总氮脱除率/%	55.9	62.6

注:预焦化反应温度为180℃,预焦化时间为12 h,总焦化时间均为18 h。

从表3可以看出,采用两步逐渐升温的原位焦化脱氮方式效果更好,碱氮和总氮脱除率分别达到65.7%和62.6%,比一步焦化法的碱氮和总氮去除率分别提高了7.8%和6.7%。说明DN-1在焦化工艺中的低温阶段起了非常重要的作用,原因是在低温焦化条件下生成的有效固氮中间体更多,能更充分地含氮分子发生复杂的裂解、缩合等反应。相比传统焦化,产品收率略有减少,这也证明了更多的含氮化合物被脱氮剂捕获结焦除掉。

分步焦化过程中,预焦化的时间及温度对脱氮率的影响如表4、表5所示。

表4 预焦化反应时间对脱氮率的影响

预焦化反应时间/h	36	24	12
焦化产物油碱氮含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	702	682	671
碱氮脱除率/%	64.3	65.2	65.7
焦化产物油总氮含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	2310	2285	2208
总氮脱除率/%	60.9	61.3	62.6

注:预焦化反应温度为180℃。

表5 预焦化反应温度对脱氮率的影响

预焦化反应温度/℃	180	160
焦化产物油碱氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	671	713
碱氮脱除率/%	65.7	63.6
焦化产物油总氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	2208	2320
总氮脱除率/%	62.6	60.7

注:预焦化反应的时间为12 h。

从表4中可以看出,随着预焦化反应时间的延长,脱氮率并没有呈现上升的趋势。预焦化反应时间为12 h的焦化产物油脱氮效果最好,碱性氮的脱除率达到了65.7%,总氮脱除率达到了62.6%,3组实验的结果比较接近,说明预焦化反应在12 h之内已经比较完全。由表5中可以看出,预焦化温度为160℃条件下所得到的焦化产物油的碱氮质量分

数和总氮质量分数稍差,因此较高的预焦化温度有利于原位定向脱氮的进行,但是当温度升高到180℃以上时,DN-1容易成焦,这将影响其在预焦化反应中脱水之后与含氮化合物的反应,所以,选取180℃为最佳预焦化反应温度。

### 2.3.2 DN-1 添加方式及添加量对焦化产物油脱氮率的影响

由于DN-1在常温下为固体,分馏塔底油的黏度较高,为了更好的与原料混合,将DN-1溶于水配成溶液后作为脱氮剂使用,采用分步焦化的方式进行实验,结果如表6所示。

表6 DN-1 添加方式对脱氮率的影响

脱氮剂体系	25% DN-1	DN-1
	水溶液(50 g)	(12.5 g)
分馏塔底油用量/g	100	100
焦化产物油碱氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	671	887
碱氮脱除率/%	65.7	54.7
焦化产物油总氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	2208	2847
总氮脱除率/%	62.6	51.8

从表6可以看出,当DN-1的用量均为12.5 g时,水溶液体系下的DN-1脱氮的脱氮率远高于没有添加水的脱氮剂体系,这说明DN-1以水溶液的形式作为脱氮剂加入分馏塔底油中,会有更好的脱氮效果。

考察了脱氮剂DN-1添加量对于焦化产物油脱氮率的影响,选取DN-1添加质量分数分别为3.3%、8.3%、16.7%、25%,均将其配置成25%的水溶液。实验结果如表7所示。

表7 DN-1 添加质量分数对产物油脱氮率的影响

DN-1 添加质量分数/%	3.3	8.3	16.7	25
产物油碱氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	858	671	608	524
碱氮脱除率/%	56.2	65.7	68.9	73.2
产物油总氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	2411	2208	1971	1708
碱氮脱除率/%	59.2	62.6	66.6	71.1

注:DN-1添加形式为25%的水溶液。

从表7可以看出,随着DN-1质量分数的增加,焦化产物油的脱氮率均有提高,不同质量分数对应的碱氮脱除率依次为56.2%、65.7%、68.9%、73.2%,证明DN-1在原位焦化脱氮过程中起决定性作用。

最后,将最优工艺条件下获得的焦化产物进行

减压蒸馏后得到所对应的焦化蜡油。结果如表 8 所示。

表 8 焦化蜡油氮含量数据

脱氮剂体系	DN-1	传统焦化产物油
碱氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	655	1279
相对碱氮脱除率/%	48.8	—
总氮质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1889	3608
相对总氮脱除率/%	47.6	—

焦化产物油经减压蒸馏后,碱氮及总氮质量分数均有一定的上升。对比未经脱氮处理得到的焦化蜡油,焦化蜡油的碱氮质量分数从 1 279  $\mu\text{g}/\text{g}$  降到了 655  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,相对碱氮脱除率为 48.8%,总氮质量分数从 3 608  $\mu\text{g}/\text{g}$  降到了 1 889  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,相对总氮脱除率为 47.6%。脱氮效果理想,实现了含氮化合物的原位定向转化脱除,并使焦化蜡油达到后续催化裂化操作的总氮小于 2 000  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,碱氮小于 1 000  $\mu\text{g}/\text{g}$  的常规要求<sup>[23]</sup>。

### 3 结论

(1)加入脱氮剂焦化后,各产物油的碱氮质量分数均有所下降。但有机酸和氧化活性炭对于原料油中碱氮化合物的脱除效果并不明显。三者中 DN-1 体系的碱氮脱除效果最为显著。

(2)对于 DN-1 原位定向焦化脱氮,采用两步逐渐升温的方式效果更好,即先在 180℃ 预焦化 12 h 后再进行焦化实验。DN-1 质量分数为 25%,并以水溶液的形式作为脱氮剂加入分馏塔底油中的脱氮效果最优。在此条件下,最终的焦化蜡油的碱氮质量分数从 1 279  $\mu\text{g}/\text{g}$  降到了 655  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,相对碱氮脱除率为 48.8%,总氮质量分数从 3 608  $\mu\text{g}/\text{g}$  降到了 1 889  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,相对总氮脱除率为 47.6%。达到催化裂化操作的常规要求。

### 参考文献

- [1] 詹姆斯·G 斯佩特. 重油和渣油脱硫[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990:95-96.
- [2] 张喜文, 马波, 凌凤香. 原料油中氮、硫体积分数及反应压力对加氢裂化催化剂积炭的影响[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(1): 101-106.
- [3] 梁相程, 王继峰, 喻正南, 等. 几种加氢裂化催化剂的失活与再生研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2002, 15(4): 29-33.
- [4] 赵训志, 隋芝宇, 李佳, 等. 碱性氮化物对油品的危害及脱除研究进展[J]. 工业催化, 2009, 17: 60-62.
- [5] Tao Zhang, Linzhou Zhang, Yasong Zhou, *et al.* Transformation of

nitrogen compounds in deasphalted oil hydrotreating; Characterized by electrospray ionization fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(6): 2952-2959.

- [6] 吕伟超, 周亚松, 李瑞峰, 等. 柠檬酸与磷的改性对 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焦化蜡油加氢脱氮性能的影响[J]. 石油学报, 2014, 2: 218-223.
- [7] 王刚, 黄鹤, 刘银东, 等. 溶剂精制对焦化蜡油和催化回炼油催化裂化反应性能的影响[J]. 石油加工, 2009, 25(6): 777-783.
- [8] Hansmeier A R, Meindersma G W, De Haan A B. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2011, 13(7): 1907-1913.
- [9] 陈小博, 沈本贤, 孙金鹏, 等. 焦化蜡油中碱性氮化合物的 ESI FT-ICR MS 表征及其催化裂化反应特性[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(7): 22-27.
- [10] 柳晓清, 谷和平, 史维丹, 等. 催化裂化原料油非加氢脱氮技术研究进展[J]. 化工时刊, 2011, 25(3): 5-7.
- [11] 王延臻, 刘晨光. 焦化蜡油脱氮的方法: 中国, CN1583961 [P]. 2005-02-23.
- [12] Li N, Almarri M, Ma X L, *et al.* The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon[J]. New Carbon Materials, 2011, 26(6): 470-478.
- [13] 王云芳, 张坤, 蒋超. 用过渡金属改性硅胶吸附剂脱除焦化柴油中的氮化物[J]. 石化技术与应用, 2011, 29(4): 299-302.
- [14] 张浩, 郭立艳, 马守涛, 等. 碱性氮化物与脱碱氮助剂反应规律的研究[J]. 石油学报, 2010, 10: 102-106.
- [15] 凌昊, 沈本贤, 高玉延, 等. 甲酸络合萃取脱除焦化蜡油中碱性氮化物的研究[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(8): 28-31.
- [16] SH/T 0162—1992, 石油产品中碱性氮测定法[S]. 中国: 中国标准出版社, 1992.
- [17] SH/T 0704—2001. 石油及石油产品中氮含量测定法(舟进样化学发光法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [18] SH/T 0657—2007, 液态石油烃中痕量氮的测定氧化燃烧和化学发光法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [19] 郭立艳, 李维彬, 高玉青, 等. 一种氮渣不需分离的液态有机脱氮剂和脱氮方法: 中国, CN1782025 [P]. 2006-06-07.
- [20] Li N, Almarri M, Ma X L, *et al.* The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon[J]. New Carbon Materials, 2011, 26(6): 470-478.
- [21] Yosuke Sano, Ki-Hyouk Choi, Yozo Korai, *et al.* Selection and further activation of activated carbons for removal of nitrogen species in gas oil as a pretreatment for its deep hydrodesulfurization[J]. Energy & Fuels, 2004, 18: 644-651.
- [22] Xincheng Lu, Jianchun Jiang, Kang Sun, *et al.* Surface modification, characterization and adsorptive properties of a coconut activated carbon[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 8247-8252.
- [23] 陈文艺, 梁锡林, 等. 我国焦化蜡油的组成和特性[J]. 石油化工, 2000, 29(8): 607-612.
- [24] 张坤. 柴油脱氮吸附剂的研制[D]. 北京: 中国石油大学硕士论文, 2008. ■