

文章编号: 1001-8719(2000)02-0090-05

## 研究简报

## 催化裂化油浆及其窄馏分芳烃组成分析

史 权<sup>1</sup>, 许志明<sup>1</sup>, 梁咏梅<sup>1</sup>, 张 立<sup>2</sup>, 王仁安<sup>1</sup>

(1. 石油大学 重质油加工国家重点实验室, 北京 102200; 2. 中国石油化工集团公司 北京设计院, 北京 100724)

**摘要:** 大庆、大港和沙特催化裂化油浆经减压蒸馏和超临界萃取分馏, 分离出一系列窄馏分。用液相色谱分离其中的芳香烃, 质谱法分析原料及窄馏分的芳烃组成, 以研究不同类芳烃在不同窄馏分中的变化规律。结果表明, 四环芳烃是催化裂化油浆芳烃的主要组分, 三环、五环芳烃在不同窄馏分中相对含量变化较大。

**关键词:** 催化裂化; 油浆; 芳烃; 组成; 超临界萃取分馏

**中图分类号:** TE622 **文献标识码:** A

近年来, 随着炼油厂催化裂化处理能力的增加, 催化裂化油浆和重芳烃的利用问题日益受到人们的关注<sup>[1]</sup>。早在 80 年代就有不少有关油浆组成的研究报道<sup>[2]</sup>, 但当时主要集中在对油浆整体物性的评价。在本课题中着重研究大港(DG)、大庆(DQ)、沙特(SA)3 种油浆的芳烃组成。通过减压蒸馏和超临界萃取<sup>[3]</sup>手段得到一系列油浆窄馏分, 利用色谱、质谱等手段研究油浆窄馏分的组成。

## 1 实验部分

油浆沸点较高, 用一般的色谱手段难以分离。在本实验中, 依据 ASTM D 3296 提供的计算重油芳烃组成的程序, 测定油浆芳烃组成。

### 1.1 减压蒸馏-超临界萃取

以油浆为原料利用高沸点蒸馏装置, 在 0.13 kPa 下把油浆分割为若干窄馏分和蒸馏残油; 再用超临界流体萃取分馏装置, 以异丁烷为溶剂, 将约 30 % 的蒸馏残油进一步分离成 2~3 个馏分和残渣。

### 1.2 质谱分析

Finnigan MAT 710 型四极杆质谱仪, 仪器条件见文献 [4]。

### 1.3 芳烃组分的分离

用硅胶/氧化铝吸附法分离出窄馏分中的芳烃组分, 分析方法见文献 [5]。

## 2 结果与讨论

油浆的物性数据见表 1。催化裂化油浆在性质和组成上有以下特点: 密度大, 氢碳比低, 芳烃含量高, 还含有相当数量的饱和烃。油浆性质与原料油性质有关, 石蜡基的大庆原油的油浆密度小, 饱和烃含量高, 环烷基的沙特原油的油浆正好与之相反, 而中间基的大港原油的油浆性质介于两者之间。

大庆、沙特油浆中芳烃组成数据见表 2。由表 2 可见, 四环芳烃在油浆芳烃中所占比例最大, 二环、三环和五环芳烃都有较高的含量, 一环芳烃含量较低, 两种油浆中噻吩类化合物含量差别较大。

收稿日期: 1999-03-22

通讯联系人: 史权

表 1 几种催化裂化油浆的性质

Table 1 The properties of FCC slurries

| Sample       | $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $w_{\text{CCR}}/\%$ | $n_D$  | $M$ | $w/\%$ |       |      |       | $n_H/n_C$ | $w_{N_i}/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | $w_V/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | $w/\%$ |      |      |      |
|--------------|--------------------------------------|---------------------|--------|-----|--------|-------|------|-------|-----------|-------------------------------------------|---------------------------------------|--------|------|------|------|
|              |                                      |                     |        |     | C      | H     | S    | N     |           |                                           |                                       | Sa     | Ar   | Re   | As   |
| Daqing       | 0.9690                               | 4.95                | 1.5433 | 365 | 87.92  | 10.72 | 0.33 | < 0.3 | 1.453     | 1.8                                       | 0.1                                   | 53.3   | 41.9 | 4.10 | 0.7  |
| Saudi Arabia | 1.0162                               | 7.27                | 1.5797 | 316 | 88.11  | 9.41  | 1.66 | 0.48  | 1.282     | 8.4                                       | 2.6                                   | 26.6   | 66.9 | 4.87 | 3.97 |
| Dagang       | 1.0436                               | 14.02               | -      | 386 | 86.76  | 9.21  | 0.45 | < 0.3 | 1.274     | -                                         | 6.5                                   | 33.3   | 60.0 | 3.97 | 1.65 |

表 2 大庆、沙特油浆芳烃族组成

Table 2 Composition of Daqing and Saudi Arabia FCC slurries

| Sample       | w (Monoaromatics)   |                        | w (Diaromatics)          |                     |                        |                            |
|--------------|---------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|
|              | Naphthalenebenzenes | Dinaphthalenebenzenes  | Acenaphth+ Dibenzofurans | Fluorenes           |                        |                            |
| Daqing       | 1.19                | 4.24                   | 5.22                     |                     | 8.87                   |                            |
| Saudi Arabia | 0.62                | 3.96                   | 4.31                     |                     | 8.85                   |                            |
| Sample       | w (Triaromatics)    |                        | w (Tetraaromatics)       |                     |                        |                            |
|              | Phenanthrenes       | Naphthenephenanthrenes | Pyrenes                  | Chrysenes           |                        |                            |
| Daqing       | 4.48                | 7.04                   | 17.32                    |                     | 18.27                  |                            |
| Saudi Arabia | 6.97                | 8.75                   | 16.83                    |                     | 16.18                  |                            |
| Sample       | w (Pentaaromatics)  |                        |                          | w (Thiopharomatics) |                        | w (Unidentified-aromatics) |
|              | Perylenes           | Dibenzanthracenes      | Benzo[thiophenes         | Dibenzothiophenes   | Naphthobenzothiophenes |                            |
| Daqing       | 12.15               | 1.21                   | 2.40                     | 0.96                | 5.46                   | 11.20                      |
| Saudi Arabia | 8.36                | 1.06                   | 2.60                     | 2.91                | 8.55                   | 10.04                      |

## 2.1 减压蒸馏窄馏分芳烃组成的分析

芳香烃的种类较多，组成变化规律远比饱和烃复杂。图 1 为大港、大庆及沙特 3 种油浆窄馏分的组成-收率曲线。

### 2.1.1 大港油浆

大港油浆中三、四环芳烃占总芳烃的 60% 以上，各类芳烃随抽出比呈现规律性变化。三环芳烃由最初的 43.72% 快速下降到第 7 个馏分的 4.68%，相对含量减少将近 10 倍。而四环芳烃随馏分变重含量先增加而后逐渐减少，在 7 个减压馏分中近似于正态分布。前 6 个馏分中四环芳烃的相对百分含量均在 35% 以上。五环芳烃及未鉴定芳烃的含量随馏分变重不断增加，但整体含量相对较低。一环芳烃含量最低，含量变化不大，也无规律性；二环及噻吩类芳烃的变化规律与四环芳烃正好相反，逐渐减少后又有所增加，在变化过程中二环及噻吩类芳烃的含量相对差值(约 5%)几乎保持一致。

### 2.1.2 大庆油浆

大庆油浆芳烃各组分变化规律与大港油浆芳烃有很大相似性。前几个馏分四环芳烃的含量接近或超过了 50%，三环芳烃仍是单调下降的变化特征，五环芳烃则表现出完全相反的变化趋势，两类芳烃的总量维持在 20%~30% 之间。其它类芳烃的含量较低，且无规则的变化趋势。与其它油浆相比，大庆油浆芳烃中未鉴定芳烃含量普遍较高。

### 2.1.3 沙特油浆

沙特油浆较大庆和大港油浆轻，各类芳烃随馏出量变化趋势较前两种芳烃复杂，不同之处主要表现在前两个馏分，在这两个馏分中，二环、三环芳烃占绝对主要成分，四环芳烃的含量则很低。前 3 个馏分不含五环和未鉴定芳烃。从第 3 个馏分开始，各类芳烃的变化趋势与大庆和大港芳烃基本一致。另外一个较明显的特点是沙特油浆芳烃中，噻吩类芳烃的含量高于大庆和大港油浆的芳烃。

相同蒸馏温度下三、四、五环芳烃组成随温度变化曲线如图 2 示。由图 2 可见，在相同的馏出温度

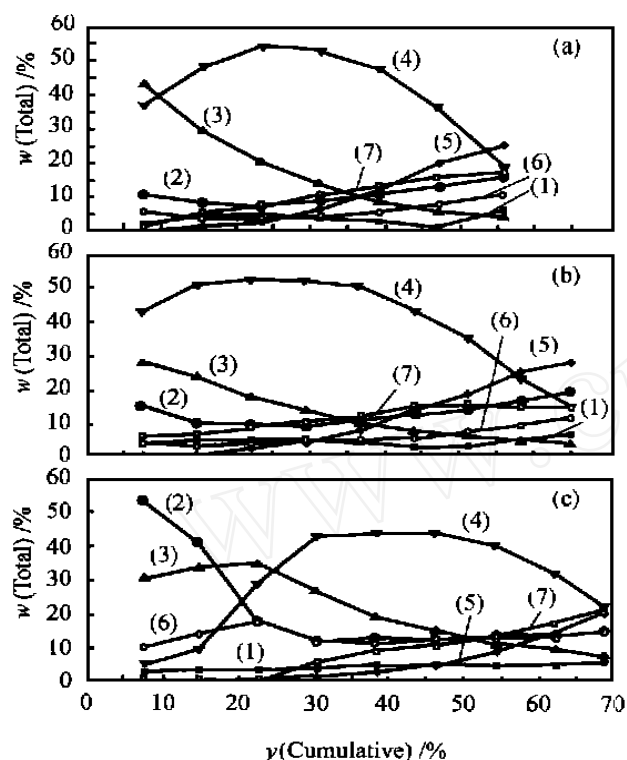


图 1 油浆减压蒸馏窄馏分芳烃组成

Fig. 1 Aromatic types of narrow vacuum distillates from FCC slurries

(a) DG; (b) DQ; (c) SA

(1) Monoaromatics; (2) Diaromatics; (3) Triaromatics;

(4) Tetraaromatics; (5) Pentaaromatics;

(6) Thiopharomatics; (7) Unidentifiedaromatics

下不同油浆的芳烃烃类组成比较接近。

油浆中四环芳烃占芳烃的主要部分, 而四环芳烃以蒽类为主, 不考虑其它物质碎片离子的贡献, 芳烃质谱图中  $228 + 14n$  系列离子与烷基蒽的含量成正比。以取代烷基的碳原子数为横坐标, 以对应碎片离子的相对丰度为纵坐标作图, 大庆油浆减压蒸馏窄馏分蒽类芳烃同系物分布情况如图 3 所示。

从图 3 可看到, 每条曲线的形状和最高点都各不相同, 即窄馏分间蒽类同系物的分布和相对组成有较大差异。

## 2.2 蒸馏残油超临界萃取窄馏分组成特点

大庆油浆的蒸馏-萃取分离条件及窄馏分物性数据见表 3。

从表 3 中的物性数据可以看出, 蒸馏残油萃取馏分与蒸馏窄馏分明显的不同特点, 分子量都远大于蒸馏馏分, DQ-9, DQ-10 馏分及其芳烃的氢碳原子比远高于蒸馏窄馏分和油浆原料, 质谱分析表明四环、五环芳烃仍是芳烃的主要成分, 说明这些馏分芳烃中含有大量的饱和碳。

几种油浆的组成数据表明, 油浆蒸馏残渣的萃取馏分中芳烃的结构与减压蒸馏的最后几个馏分有很大的差别。由此可看出蒸馏残油萃取窄馏分的特殊性, 它们具有分子量分布范围较宽、平均分子量较大 ( $> 500$ )、残碳值低、氢碳原子比大、密度小等特点。这是两种分离方法的分离原理不同而造成的。

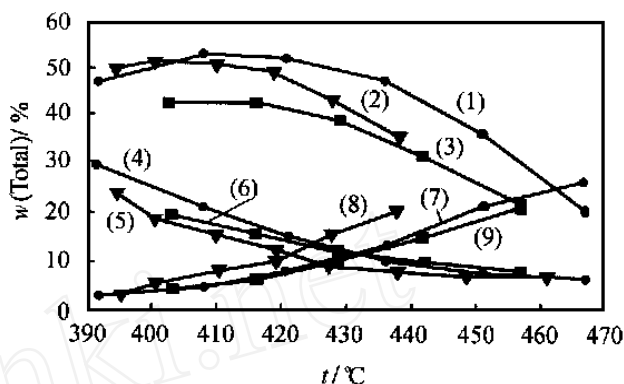


图 2 3 种油浆的芳烃组成随馏出平均温度的变化

Fig. 2 The component vs distillation temperatures (average) of three kinds of FCC slurries

■ — ST; ▼ — DQ; • — DG

(1)~ (3) Tetraaromatics; (4)~ (6) Triaromatics;

(7)~ (9) Pentaaromatics

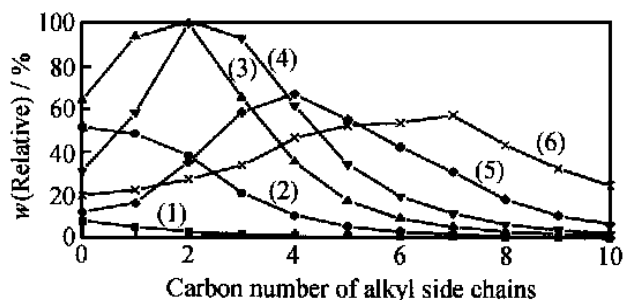


图 3 蒽类芳烃同系物在不同收率下的分布情况

Fig. 3 Distribution of alkyl Chrysene in narrow distillates

y (cumulative)/%: (1) 7.3; (2) 22.5; (3) 38.4;

(4) 54.4; (5) 68.4; (6) 78.9

表 3 大庆油浆蒸馏-萃取窄馏分物性数据

Table 3 Properties of narrow distillates and extracts of DQ FCC slurries

| No.   | $t^{1)}/$ | $P^{2)}/\text{MPa}$ | $y^{3)}/\%$ | $w_{\text{CCR}}/\%$ | $n_D$  | $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $M$ | $n_H/n_C$ | $(n_H/n_C)^{1/4)}$ | $w_{\text{St}}/\%$ | $w_{\text{Ar}}/\%$ | $w_{\text{Re}}/\%$ |
|-------|-----------|---------------------|-------------|---------------------|--------|--------------------------------------|-----|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| DQ-1  | 393       |                     | 7.4         | 4.95                | 1.5224 | 0.9426                               | 260 | 1.545     | 0.948              | 47.07              | 51.80              | 1.13               |
| DQ-2  | 400       |                     | 14.7        | 0.17                | 1.5347 | 0.9644                               | -   | 1.463     | 0.885              | 48.26              | 50.84              | 0.9                |
| DQ-3  | 410       |                     | 21.9        | 0.24                | 1.5388 | 0.9723                               | 308 | 1.435     | 0.849              | 47.85              | 50.97              | 1.19               |
| DQ-4  | 420       |                     | 29.1        | 0.38                | 1.5413 | 0.9738                               | -   | 1.430     | 0.849              | 46.58              | 50.97              | 1.44               |
| DQ-5  | 426       |                     | 36.4        | 0.78                | 1.5425 | 0.9765                               | 332 | 1.421     | 0.892              | 47.89              | 51.08              | 1.03               |
| DQ-6  | 438       |                     | 43.7        | 1.57                | 1.5435 | 0.9738                               | -   | 1.432     | 0.882              | 50.81              | 47.39              | 1.79               |
| DQ-7  | 447       |                     | 50.9        | 2.92                | 1.5449 | 0.9735                               | 353 | 1.434     | 0.884              | 51.12              | 47.26              | 1.61               |
| DQ-8  | 460       |                     | 57.9        | 4.69                | 1.5460 | 0.9742                               | -   | 1.433     | 0.877              | 50.45              | 47.12              | 2.17               |
| DQ-9  | 473       |                     | 64.4        | 5.55                | 1.5467 | 0.9720                               | 385 | 1.443     | 0.893              | 49.13              | 48.25              | 2.62               |
| DQ-10 |           | 8.0                 | 74.8        | 2.06                | 1.4934 | 0.9080                               | 503 | 1.704     | 1.236              | 67.90              | 28.10              | 4.01               |
| DQ-11 |           | 8.0                 | 84.9        | 2.58                | 1.4983 | 0.9140                               | 536 | 1.683     | 1.239              | 68.85              | 27.37              | 3.78               |
| DQ-12 |           | 9.5                 | 94.2        | 9.74                | 1.5404 | 0.9616                               | 492 | 1.493     | 1.063              | 46.44              | 48.36              | 5.19               |

1) Distillation temperature(average); 2) Extraction pressure; 3) Cumulative yield; 4) H and C mole ratio of aromatics

从油浆利用的角度考虑, 减压蒸馏可以分离出油浆中的大部分轻组分, 而利用超临界萃取技术处理蒸馏残油, 又可得到一部分具有较高氢碳原子比的重质馏分, 由于其具有较高氢碳比和较大分子量的特殊性, 有望作为特殊的化工原料, 初步实验已经证明这些馏分是生产碳素纤维理想的原料。

#### 参考文献:

- [1] 赵茜俊. 重质芳烃油的利用途径[J]. 石油炼制与化工, 1994, (4): 20- 25.
- [2] 杨翠定, 陈家林. 渣油催化裂化的原料油及循环油和澄清油的组成分析[J]. 石油学报(石油加工), 1987, 3(4): 75- 80.
- [3] 王仁安, 柏松, 李华, 等. 一种分离石油重质油的方法[P]. 中国专利: ZL 93117577.1, 1993.
- [4] 史权, 梁咏梅. 四极质谱直接进样分析重质油芳烃馏分烃类组成[M]. 质谱学报, 1998, 19(4): 61- 64.
- [5] 张寿增. 渣油中沥青质、饱和烃、芳香烃及胶质含量的测定[A]. 杨翠定, 顾侃英, 吴文辉, 编. 石油化工分析方法[C]. 1990, 31- 33.

#### 作者简介:

史 权 (1972- ), 男, 助教, 现从事仪器分析工作;  
 许志明 (1969- ), 男, 讲师, 硕士, 现从事重质油加工领域的研究工作;  
 梁咏梅 (1968- ), 女, 讲师, 硕士, 现从事仪器分析方面的科研与教学工作;  
 张 立 (1975- ), 男, 助工, 硕士, 现从事石油化工领域的工程设计工作;  
 王仁安 (1937- ), 男, 教授, 现从事重质油加工领域的研究工作。

## ANLYSIS OF AROMATIC TYPES IN FCC SLURRY OILS AND THEIR SEPARATED NARROW FRACTIONS

SHI Quan<sup>1</sup>, XU Zhiming<sup>1</sup>, LIANG Yongmei<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>, WANG Ren'an<sup>1</sup>

(1. State key laboratory of heavy oil processing, University of Petroleum, Beijing 102200, China;

2. Beijing Design Institute of SINOPEC, Beijing 100724, China)

**Abstract:** Three kinds of FCC slurries were separated into narrow fractions by vacuum distillation and supercritical fluid extraction and fractionation (SFEF). Aromatics in the fractions were separated by liquid chromatograph and then identified by mass spectrometry. The result showed that the tetraaromatics was the major composition in FCC slurries. The aromatics types composition in narrow fractions were varied from different separate method and fraction to fraction.

**Key words:** catalytic cracking; slurry oil; aromatics; composition; SFEF

(编辑 董丽英)