

# 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

陈小博<sup>1,2</sup>, 沈本贤<sup>1</sup>, 孙金鹏<sup>2</sup>, 山红红<sup>2</sup>

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室)

**摘 要:** 利用盐酸-乙醇溶液对焦化蜡油(CGO)中的碱性氮化合物进行了萃取分离,采用电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(ESI FT-ICR MS)对 CGO 及其盐酸抽提物中的碱性氮化合物进行了表征,并在小型提升管催化裂化实验装置上,考察了碱性氮化合物的催化裂化反应特性。结果表明:CGO 中的碱性氮化合物以 N1 类化合物为主,主要是带烷基或环烷基侧链的喹啉类和苯并喹啉类衍生物;在催化裂化条件下,萃取出的碱性氮化合物仍具有一定的催化裂化性能,但转化率较低,主要发生烷基侧链、环烷基侧链以及联苯桥键的断裂反应,较高含量的碱性氮化合物和多环芳烃是导致其转化率低、产物分布差的关键因素。

**关键词:** 焦化蜡油 碱性氮化合物 ESI FT-ICR MS 催化裂化

随着原油劣质化、重质化趋势的不断加剧,最大程度地掺炼渣油、焦化蜡油(CGO)以及脱沥青油等劣质原料,已成为炼油企业扩大流化催化裂化装置原料来源和挖潜增效的重要途径。然而当催化裂化装置掺炼 CGO 时,会导致催化裂化催化剂活性和选择性降低,整个过程的转化率下降,回炼油和外甩油浆增多,焦炭产率上升,产品分布恶化,因此 CGO 掺炼率受到严格限制,一般不超过 15%。研究者<sup>[1-4]</sup>认为,这与 CGO 中较高含量的碱性氮化合物有关,然而笔者在催化裂化过程中,以相同的比例,分别掺炼具有相近碱氮含量的减压渣油和 CGO 时,发现后者对催化裂化过程的影响程度要明显高于前者,因此有必要对 CGO 中碱性氮化合物的存在形式、结构特征及其催化反应特性进行详细研究,为 CGO 在催化裂化装置中的掺炼加工提供参考。

傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)是一种具有超高质量分辨能力的质谱仪,可以精确地确定由 C, H, S, N, O 及其主要同位素所组成的各种元素组合,从分子的元素组成层次上研究石油组成。电喷雾(ESI)电离源可以从复杂烃类基质中选择性地电离石油组分中微量的极性杂原子化合物,ESI 与 FT-ICR MS 相结合已经成为重质油非烃化合物分析的一种重要手段<sup>[5]</sup>。在本研究中,首先利用盐酸-乙醇溶液对 CGO 中碱性氮化合物进行萃取分离,再利用 ESI FT-ICR MS 对 CGO 及其盐酸抽提物中的碱性氮化合物进行

全面的分析和表征,并在小型提升管催化裂化实验装置上,对 CGO 中抽提出来的碱性氮化合物的催化裂化反应特性进行考察。

## 1 实 验

### 1.1 原料及催化剂

实验所用原料为山东恒源石油化工有限公司提供的 CGO,其性质如表 1 所示<sup>[6]</sup>。采用的催化剂包括实验室自制的催化剂 LTB-2 和取自中国石化长庆石化分公司重油催化裂化装置的平衡剂 LVR-60R,其主要性质如表 2 所示,其中 LTB-2 催化剂在使用前经过实验室老化装置处理,在水蒸气存在时于 800 ℃下老化 4 h。

### 1.2 碱性氮化合物的分离与表征

采取酸溶液抽提的方法对 CGO 中的碱性氮化合物进行萃取-反萃取分离。首先用石油醚对 CGO 样品进行稀释,以 5 mol/L 的盐酸-乙醇(体积比 1:1)溶液进行萃取,萃取液用去离子水洗至水相无 Cl<sup>-</sup>存在;将萃取相用石油醚洗去混入的油,

收稿日期: 2012-10-22; 修改稿收到日期: 2013-02-20。

作者简介: 陈小博(1981—),男,讲师,在读博士,主要从事石油与天然气加工方面的科研工作。

通讯联系人: 陈小博, E-mail: chenxiaobo@upc.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21206198); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(11cx04027a); CNPC 重质油加工重点实验室开放课题基金资助项目(11-13-01-01)。

表 1 实验所用 CGO 的性质

项 目	数 据
密度(20 ℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	920.1
残炭,%	0.113
平均相对分子质量	510.1
四组分组成(w),%	
饱和分	52.01
芳香分	29.62
胶质	18.13
沥青质	0.24
元素组成(w),%	
C	86.79
H	11.41
S	0.87
N	0.45
w(碱氮)/(μg·g <sup>-1</sup> )	1 435
金属含量(w)/(μg·g <sup>-1</sup> )	
Ni	0.11
V	0.01
Fe	0.47
Ca	0.18

表 2 催化剂的主要性质

项 目	LTB-2	LVR-60R
分子筛类型	ZSM-5	USY
w(氧化铝),%	37.5	48.2
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	185	153
磨损指数,%	2.9	2.1
堆密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	730	730
粒度分布(φ),%		
0~40 μm	5.2	12.0
0~149 μm	96.8	95.6
平均孔径/nm	71	76

用 6 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值至 12,再用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 进行反萃取,经去离子水洗至无 Cl<sup>-</sup> 存在。在 120 ℃ 条件下真空干燥后,得到 CGO 的盐酸抽提物。

碱性氮化合物的表征采用高分辨质谱分析和红外光谱分析相结合的办法。其中高分辨质谱仪采用美国 Bruker 公司生产的 9.4T Apex-Ultra 型傅里叶变换离子回旋共振质谱仪,电离方式采用电喷雾,正离子模式。红外光谱分析采用美国 Thermol Nicolet 公司生产的 Nexus<sup>TM</sup> 型傅里叶红

外变换光谱仪(FT-IR)。测定时采用液膜透射的方法检测含氮化合物中的官能团类型。

1.3 催化裂化反应特性评价实验及产物分析

CGO 中碱性氮化合物的催化裂化反应特性评价实验是在中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室的 ZDT-1 小型提升管催化裂化实验装置上完成的。反应后的裂化气及再生器产生的烟气采用美国 Varian 公司生产的 GC-3800C 气相色谱仪进行分析,液体产物采用美国 Varian 公司生产的 CP3800 气相色谱仪进行模拟蒸馏,低于 200 ℃ 的馏分为汽油馏分,200~350 ℃ 馏分为柴油馏分,剩余的为重油馏分。

2 结果与讨论

2.1 碱性氮化合物的表征

2.1.1 含氮化合物类型 利用 ESI FT-ICR MS 的正离子模式对 CGO 及其盐酸抽提物中的碱性氮化合物进行分析,其质谱图如图 1 所示。由图 1 可知:CGO 中碱性氮化合物的相对分子质量主要分布在  $m/z$  为 230~520 之间,质量重心在 350 附近,谱图呈现正态分布;CGO 盐酸抽提物中碱性氮化合物的相对分子质量分布在  $m/z$  为 230~490 之间,质量重心稍有前移,在 310 左右,说明盐酸-乙醇溶液对于较小分子的碱性氮化合物具有较强的萃取作用,对于少量较大分子的碱性氮化合物,可能会由于其在酸性溶液中的溶解力较差而仍然存留在 CGO 中。

以分子中包含杂原子的种类和数量表示化合物类型,在 CGO 及其盐酸抽提物中共鉴定出 N1, N1O1, N1O2, N1S1, N2 等多种分子类型(如图 2 所示),其中 N1 类化合物的相对丰度最高,且其含量占绝对优势,表明 CGO 中的碱性氮化合物是以含有 1 个 N 原子的化合物为主。对比 CGO 及其盐酸抽提物中各种碱性氮化合物的相对丰度,可以发现从 CGO 中萃取出的碱性氮化合物与 CGO 中的含氮化合物组成类似,均以 N1 类碱性氮化合物为主,且其相对丰度较为接近,这说明在萃取的过程中,除了前文提到的可能会有少量较大分子的碱性氮化合物因溶解能力较差而未能抽提出来以外,盐酸-乙醇萃取液对于大部分的碱性氮化合物都具有很好的富集作用。尤其是对于 N2 类碱性氮化合物,其酸性抽提物中的相对丰度高于 CGO 原料,表明酸液对 N2 类碱性氮化合物的抽

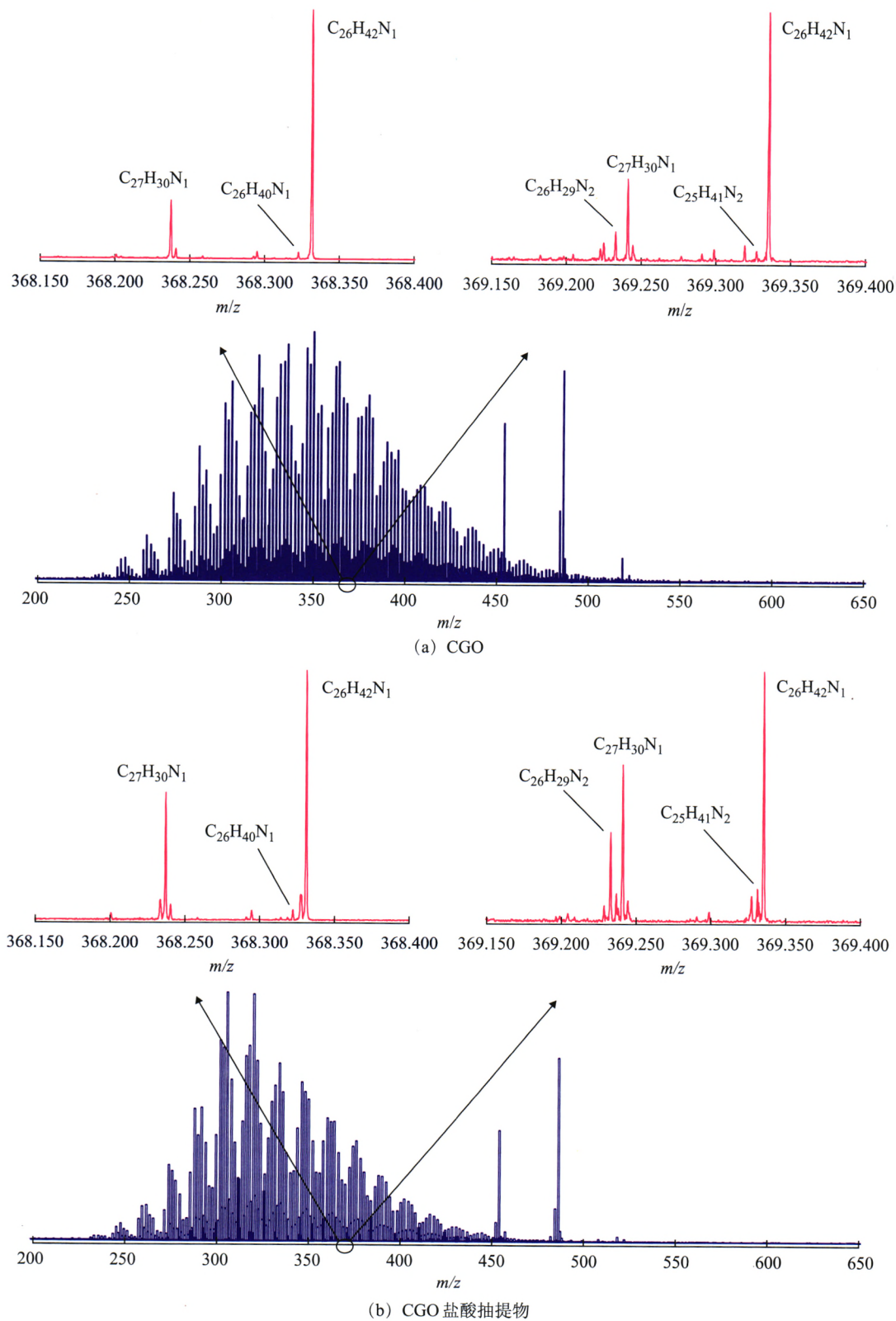


图 1 CGO 及其盐酸抽提物的正离子 ESI FT-ICR MS 图谱

提效果好于其它类碱性氮化合物,这与其分子结构中含有 2 个 N 原子、碱性较强有关。

**2.1.2 N1 类碱性氮化合物分布** 由于 N1 类碱性氮化合物的相对丰度明显高于其它类型含氮化合物,因此,重点分析 N1 类含氮化合物的分子结

构和碳原子数分布。将 N1 类碱性氮化合物的等效双键数(DBE=双键数+环数)与分子所含碳原子数进行关联,所得结果如图 3 所示。从图 3 可以看出:CGO 中 N1 类碱性氮化合物的 DBE 主要分布在 7~12 之间,碳原子数集中在 20~30 之间,以

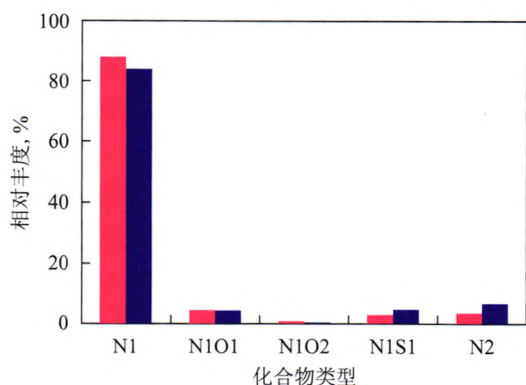
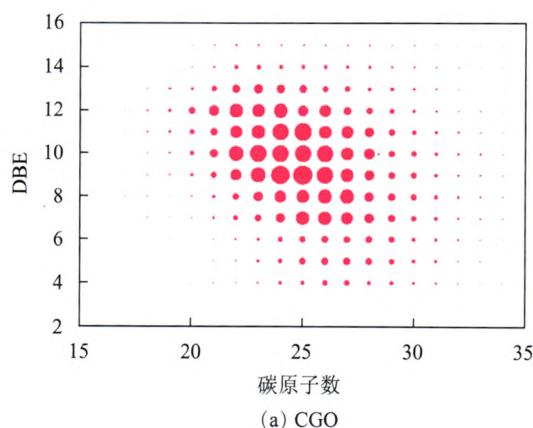
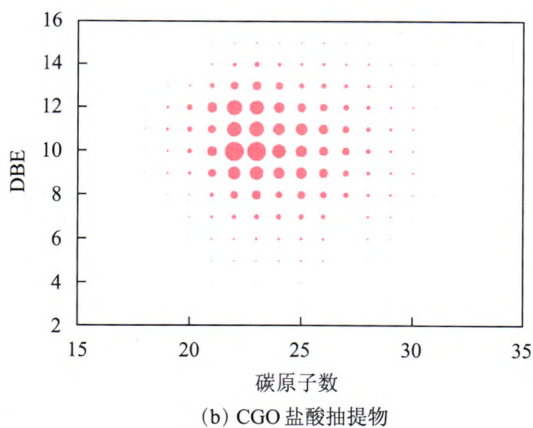


图 2 CGO 及其盐酸抽提物中碱性氮化合物的相对丰度

■—CGO; ■—CGO 盐酸抽提物



(a) CGO



(b) CGO 盐酸抽提物

图 3 CGO 及其盐酸抽提物中 N1 类碱性氮化合物的 DBE 与碳原子数的关系

$C_{24}$ 、 $C_{25}$  相对丰度最高;CGO 盐酸抽提物中 N1 类碱性氮化合物的 DBE 主要分布在 8~12 之间,碳原子数集中在 20~28 之间,以  $C_{22}$ 、 $C_{23}$  相对丰度最高。两者的碳原子数分布情况,进一步说明了有少量较大分子的碱性氮化合物因溶解能力较差而未能被盐酸-乙醇溶液萃取出来。

由 N1 类碱性氮化合物的不饱和度推测,其分子结构可能是带烷基侧链或环烷基侧链的喹啉类衍生物 (DBE = 7, 8, 9) 和苯并喹啉类衍生物

(DBE=10,11,12),但也有可能是具有相同不饱和度的苯胺类碱性氮化合物。因此,为了验证其官能团的结构,对 CGO 的盐酸抽提物进行红外光谱 (FT-IR) 表征,结果如图 4 所示。在其红外谱图中,并没有发现 N—H 键的特征吸收峰 (其特征吸收峰在  $3\,300\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$  范围内),说明 CGO 盐酸抽提物中几乎不含苯胺类碱性氮化合物。因此可以断定,CGO 及其盐酸抽提物中的 N1 类碱性氮化合物主要是带烷基或环烷基侧链的喹啉类衍生物和苯并喹啉类衍生物,其可能的分子结构如图 5 所示。这一结果与文献[2]所报道的利用 GC-MS 方法对大港 CGO  $400\sim 425\text{ }^{\circ}\text{C}$  关键馏分中的碱性氮化合物的表征结果类似,该研究结果表明大港 CGO  $400\sim 425\text{ }^{\circ}\text{C}$  关键馏分中的氮原子以单个原子的形式存在于苯环中,以苯并喹啉和二苯并喹啉系列为主,其中苯并喹啉占绝大多数。所不同是本研究是针对 CGO 的全馏分进行分析,其中的碱性氮化合物以含有 2 个苯环的喹啉类和含有 3 个苯环的苯并喹啉类为主,而含有 4 个苯环的二苯并喹啉类化合物 (DBE=13) 的相对丰度较低,说明二苯并喹啉类并不是导致 CGO 催化裂化性能较差的主要组分。

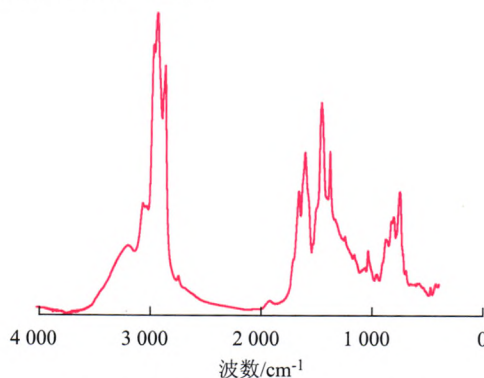


图 4 CGO 盐酸抽提物的 FT-IR 图谱

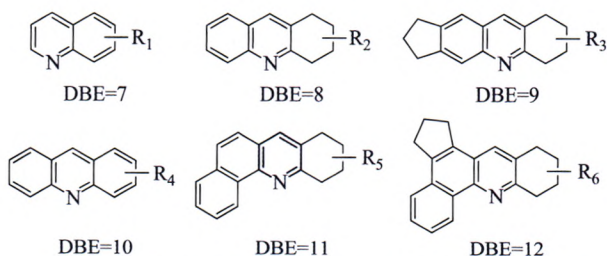


图 5 CGO 及其盐酸抽提物中碱性氮化合物的可能结构

综上所述,尽管盐酸-乙醇溶液并不能将 CGO 中所有的碱性氮化合物都萃取出来,尤其是较大分子的碱性氮化合物,但是实验所得抽提物中碱性氮化合物的类型、相对丰度以及分子结构等与



CGO 原料中的碱性氮化合物具有较好的一致性,说明盐酸-乙醇溶液可以有效地萃取 CGO 中的碱性氮化合物。

## 2.2 碱性氮化合物的催化裂化反应特性

利用小型提升管催化裂化实验装置,在反应温度 520 ℃、停留时间 2.0 s、剂油比 5 的条件下,考察从 CGO 中萃取分离出来的碱性氮化合物的催化裂化反应性能,产物分布如图 6 所示。

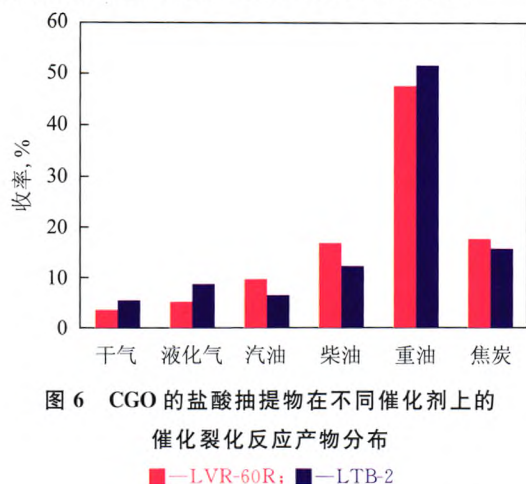


图 6 CGO 的盐酸抽提物在不同催化剂上的催化裂化反应产物分布  
■—LVR-60R; ■—LTB-2

从图 6 可以看出,无论是在 LVR-60R 还是 LTB-2 催化剂上,碱性氮化合物均具有一定的裂化性能,但转化率较低,只有 50%左右。在高温催化剂热冲击以及催化剂表面酸性的作用下,萃取出来的碱性氮化合物发生了热裂化和催化裂化反应,生成了少量的干气、液化气以及汽油馏分,另外还生成了 15%左右的柴油和接近 18%的焦炭,未能转化的重油馏分仍然高达 50%左右。干气、液化气以及汽油的生成主要归因于碱性氮化合物分子结构中烷基侧链或环烷基侧链以及联苯桥键的断裂<sup>[7]</sup>。柴油馏分可能是断侧链后的喹啉类衍生物和脱烷基后的小分子含氮化合物。近 18%的焦炭主要是由于碱性氮化合物在催化剂表面强吸附并发生脱氢缩合反应的结果。值得注意的是抽提出来的碱性氮化合物经过催化裂化反应后,仍然有接近 50%左右的重油未发生转化,且分析结果表明这部分重油中主要含有短侧链的多环芳烃<sup>[7]</sup>,这说明并不是所有的碱性氮化合物都会在催化剂表面发生吸附并缩合生焦,进而导致催化剂结焦失活。实际上只有约 18%的碱性氮化合物会以焦炭的形式沉积在催化剂表面,大部分的碱性氮化合物(约 50%)可能只发生了烷基侧链的断裂反应,其分子结构中的多环芳烃因无法在催化

裂化的条件下发生开环反应,最终只能以多环芳烃的形式存在于重油馏分中,因此催化裂化原料中的多环芳烃可能是造成转化率降低的另一个主要原因,当芳环中有 N 原子存在时,其负面影响会进一步加剧。所以,当催化裂化装置掺炼 CGO 时,碱性氮化合物会使催化裂化催化剂的活性和选择性降低,从而影响催化裂化的转化率和产物分布,但 CGO 中约 30%~40%的芳香分含量也是造成催化裂化装置转化率降低、产物分布变差的另一个关键因素。

## 3 结 论

(1) 盐酸-乙醇溶液可以有效地萃取 CGO 中的碱性氮化合物,在化合物的类型、相对丰度以及分子结构等方面,萃取物中的碱性氮化合物与 CGO 原料中的碱性氮化合物具有较好的一致性。

(2) CGO 中碱性氮化合物的相对分子质量主要分布在  $m/z$  为 230~520 之间,以 N1 类化合物为主。其中,N1 类碱性氮化合物主要是带烷基或环烷基侧链的喹啉类和苯并喹啉类衍生物,其碳原子数主要集中在 20~30 之间,相对丰度以  $C_{24}$ 、 $C_{25}$  最高。

(3) 在催化裂化条件下,萃取出的碱性氮化合物具有一定的催化裂化性能,但转化率较低,主要发生烷基侧链、环烷基侧链以及联苯桥键的断裂反应。其中,约 18%的碱性氮化合物会以焦炭的形式沉积在催化剂上,约 50%的碱性氮化合物以多环芳烃的形式存在于重油馏分中,这两者是导致其转化率低、产物分布差的关键因素。

致谢:中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室史权教授的课题组为本课题提供了质谱分析数据,在此向他们表示诚挚的谢意。

## 参 考 文 献

- [1] 袁起民,张兆涛,李春义,等. 焦化蜡油在 ZSM-5 和 USY 催化剂上的裂化性能研究[J]. 炼油技术与工程,2007,37(1):12-16
- [2] 李泽坤,王刚,刘银东,等. CGO 关键组分结构分析及其对催化裂化反应性能的影响[J]. 石油学报(石油加工),2010,26(5):691-699
- [3] 刘银东,王刚,李泽坤,等. 焦化蜡油催化裂化反应过程生焦特性[J]. 石油学报(石油加工),2009,26(1):7-13
- [4] Li Zekun, Wang Gang, Shi Quan, et al. Retardation effect of basic nitrogen compounds on hydrocarbons catalytic cracking in coker gas oil and their structural identification[J]. Ind Eng Chem Res,2011,50(7):4123-4132

- [5] 史权,赵锁奇,徐春明,等. 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪在石油组成分析中的应用[J]. 质谱学报, 2008, 29(6): 367-378
- [6] 孙金鹏,山红红,李春义,等. 焦化蜡油两段提升管催化裂解多产丙烯与焦化汽油改质研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(11):46-51
- [7] 孙金鹏. 焦化蜡油两段提升管催化裂解与焦化石脑油改质应用基础研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2011

## CHARACTERIZATION OF BASIC NITROGEN COMPOUNDS IN COKER GAS OIL BY ESI FT-ICR MS AND THEIR CATALYTIC CRACKING PERFORMANCE

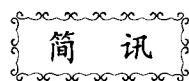
Chen Xiaobo<sup>1, 2</sup>, Shen Benxian<sup>1</sup>, Sun Jinpeng<sup>2</sup>, Shan Honghong<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum)

**Abstract:** The basic nitrogen compounds were extracted by hydrochloric acid and alcohol from CGO. Then the types and structures of basic nitrogen species in CGO and its hydrochloric extract were characterized by Electrospray Ionization (ESI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS), and the catalytic cracking performance of the basic nitrogen compounds was studied. The data indicate that N1 type basic nitrogen compounds are dominant in CGO and these species are mainly derivatives of quinoline and benzoquinoline with alkyl and cycloalkyl chains. Under the conditions of FCC, the basic nitrogen compounds extracted from CGO still have certain catalytic cracking ability; however, the conversion is relatively low. The bond-breakages of alkyl side-chains, cycloalkyl side-chains and biphenyl bridge are the main reaction. High content of basic nitrogen compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons are the key factors that lead to lower conversion and poorer products distribution.

**Key Words:** CGO; basic nitrogen compound; ESI FT-ICR MS; catalytic cracking



### 酚酮分子筛催化剂装置实现批量生产

2013年3月20日,中国石化吉林石化公司(简称吉林石化)研究院1 m<sup>3</sup> MCM-49分子筛催化剂装置完成首次批量生产,这标志着MCM-49分子筛催化剂可以大规模工业合成。该催化剂有望在吉林石化125 kt/a苯酚丙酮装置上应用,预计每年可增效1 500万元人民币。

目前,吉林石化苯酚丙酮装置异丙苯生产采用 $\beta$ 分子筛催化剂,烃化反应需较高的苯烯比和反应温度,存在系统物料循环量大、分离能耗高、生产效率低、副产物多的不足。催化剂需定期进行热苯冲洗恢复活性,也带来了安全风险高和非生产时间长的问題。

采用MCM-49催化剂可降低烃化反应苯烯比和反应

温度,减少原料消耗和动力消耗。同时该催化剂无需苯洗,且寿命长达3~6年,能够消除热苯冲洗带来的安全风险,降低催化剂更换频次,延长生产时间,提升异丙苯生产技术经济效益。经测算,操作条件不变时,用MCM-49催化剂替代原有催化剂,可大大节约电、蒸汽、水和苯的消耗,折合人民币860万元;结合新催化剂苯烯比低、反应温度可降低20℃的特点,适当进行生产调整,则年增效可达1 536万元人民币。

据悉,吉林石化研究院开展的侧线工业化试验已完成条件优化试验,进行了反应温度130℃、丙烯空速1.0 h<sup>-1</sup>、苯烯比降至2.5、循环比为8和6的两个1 500 h稳定性试验,丙烯转化率达100%,稳定运行时间5 000 h;以HMCM-49分子筛为主体的苯与多异丙苯烃化复合催化剂,在190℃下,二异丙苯转化率和三异丙苯转化率分别为58.3%、50.3%,均达到国内领先水平,各项指标均达到或优于原进口催化剂水平。

[中国石化有机原料科技情报中心站供稿]