

催化裂化柴油中悬浮物组成及产生原因

胡淼 任绪金 张丹丹 黄少凯

中海油化工与新材料科学研究院(北京)有限公司

摘要: **目的** 对中海油某炼厂催化裂化柴油中絮状悬浮物进行详细分离分析,推测其组成结构、来源及可能的解决方案。**方法** 开发设计了从油水混合物中分离絮状悬浮物的方案,并使用傅里叶红外光谱、傅里叶变换离子回旋共振质谱等多种手段对悬浮物进行表征。**结果** 该悬浮物以有机物为主,可在盐酸环境絮凝,经质谱检测其主体为 C_{40} ~ C_{55} 左右的含氮化合物,并表现出明显的人工合成特点。**结论** 推测该絮状悬浮物为胺类及酰胺类缓蚀剂残留物或同时含有此两类化合物的复配缓蚀剂残留物。该分离分析方法也可用于相似样品的组成分析工作,有助于炼厂排查类似故障原因。

关键词: 催化裂化;柴油;悬浮物;缓蚀剂;组成分析

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2024.04.017

引用格式: 胡淼,任绪金,张丹丹,等.催化裂化柴油中悬浮物组成及产生原因[J].石油与天然气化工,2024,53(4):118-123.

HU M, REN X J, ZHANG D D, et al. Composition and cause of suspended solids in FCC diesel oil[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2024, 53(4): 118-123.

Composition and cause of suspended solids in FCC diesel oil

HU Miao, REN Xujin, ZHANG Dandan, HUANG Shaokai

CNOOC Institute of Chemicals & Advanced Materials (Beijing) Co., Ltd., Beijing, China

Abstract: **Objective** The flocculent suspended matter in fluid catalytic cracking (FCC) diesel oil from a refinery of CNOOC was separated and analyzed. Its composition, source and possible solution were deduced. **Methods** A scheme for separating flocculent suspended solids from an oil-water mixture was developed and characterized by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and Fourier transform ion cyclotron resonance spectrometry. **Results** The results show that flocculent suspended matter are mainly organic compounds and can be flocculated in a hydrochloric acid environment. The main body of the suspended matter is nitrogen-containing compounds about C_{40} ~ C_{55} determined by mass spectrometry, and it shows obvious artificial synthesis characteristics. **Conclusions** The flocculent suspension is the compound inhibitor of amines and amides or the residue of many kinds of inhibitors. This separation and analysis method can also be used for composition analysis of similar samples, which is helpful for refineries to investigate the causes of similar faults.

Keywords: FCC; diesel oil; suspended solids; corrosion inhibitor; composition analysis

催化裂化柴油组成相对复杂,含有大量不饱和烯烃、芳烃,以及硫、氮、氧等杂原子,其在储存过程中易变色、生成胶质及沉淀物,从而影响油品质量^[1-8]。除上述常见的因催化裂化反应产生的有机和无机类化合物外,原油在开采和加工过程中还会加入多种驱油助剂、缓蚀剂等添加剂^[9-12],这些额外的化合物还可能会对某些特定的加工环节造成困扰^[13-16]。

以中海油某炼厂(以下简称炼厂)催化裂化柴油为例,其进罐催化裂化柴油中水的质量分数不超过0.03%,符合装置运行要求。从2021年开始,储

罐底部出现絮状物,并悬浮在油水两相界面附近。该絮状悬浮物受轻微外力作用就会在油相中飘散,严重影响油品质量,如果全部排出将会造成大量催化裂化柴油损失。因此,准确分析该絮状物组成,并解析其来源,将有助于解决催化裂化柴油中出现絮状物的问题并减少损失。

针对该炼厂催化裂化柴油絮状物,设计了从油水混合物中分离絮状物的方案,并综合使用傅里叶红外光谱仪、气相色谱-质谱联用仪和超高分辨率质谱仪等多种分析手段对絮状物进行分析表征,推测其可能的分子组成结构,为炼厂后续处理方案提

基金项目: 国家自然科学基金企业创新发展联合基金重点支持项目“原油直接制化学品过程的碱性催化反应工程机制及数字孪生系统研究”(U22B20141)

作者简介: 胡淼,1985年生,工程师,2017年毕业于中国石油大学(北京)化学工艺系化学工程与技术专业,研究生学历(工学博士),主要研究方向为石油化工产品分子组成分析,发表论文近20篇。E-mail: humiao@cnooc.com.cn

供重要的基础数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

傅里叶红外光谱仪: 赛默飞世尔科技公司, 型号 Nicolet iS50, 配备中远红外金刚石 ATR 模块。有机元素分析仪: 德国艾力蒙塔公司, 型号 vario EL cube。气相色谱-质谱联用仪: 安捷伦公司, 配备 HP-5MS 色谱柱。傅里叶变换离子回旋共振质谱仪: 德国布鲁克公司, 型号 Solarix 2XR, 磁场 7T, 配备电喷雾电离源。电感耦合等离子发射光谱仪: 赛默飞世尔科技公司, 型号 ICAP 7600。X 射线多晶衍射仪: 日本理学公司, 型号 SmartLab。扫描电子显微镜: 日本日立公司, 型号 SU8220。

甲醇(LC-MS 级); 超纯水(实验室制备); 二氯甲烷(HPLC 级); 盐酸(质量分数为 36.7%, 分析纯); 氨水(质量分数为 20%~30%, 分析纯); 固相萃取柱(Bond Elut PPL 柱, 3 mL 体积, 安捷伦公司); Tuning Mix 调谐混标(安捷伦公司)。

1.2 样品预处理

所用样品采自炼厂催化裂化柴油储罐, 通过罐底排水管道手动切水放出, 简单静置沉淀后, 使用玻璃容器同时采集包含悬浮絮状物的油水样品(见图 1), 进行分析。图 1 中上层为棕褐色油相, 下层为红褐色水相, 样品中存在大量灰褐色絮状物, 该絮状物极为细腻, 悬浮在油水两相界面附近, 难以直接过滤。



图 1 催化裂化柴油絮状物样品外观

参照 GB/T 511—2010《石油和石油产品及添加剂机械杂质测定法》, 取两相界面附近絮状物较多的液体, 使用中速定量滤纸过滤该样品时, 大部分絮状物直接透过滤纸流下。参照 GB 11901—1989

《水质 悬浮物的测定 重量法》, 使用 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径滤膜进行减压过滤, 仅过滤约 10 mL 两相界面附近取出的液体样品后, 滤膜堵塞严重无法继续过滤。将滤膜烘干后称重, 过滤所得絮状物仅有 1.7 mg 且与滤膜结合紧密无法刮取, 故难以通过此方法获取足够多的样品。该絮状物的存在形态较为独特, 必须改用其他富集方案。测试不同 pH 环境对该絮状物絮凝的影响。向两份样品(各约 200 mL, 取自界面附近同时含有油相、水相及絮状物部分)中分别加入 10 mL 氨水和 10 mL 盐酸, 在加热平板上加热至 $70\ ^\circ\text{C}$, 静置 2 h, 结果如图 2 所示。

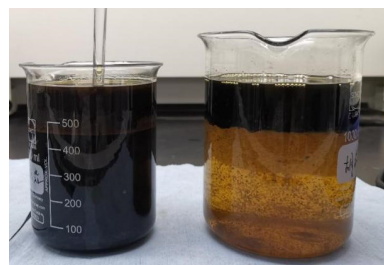


图 2 样品絮凝实验(左图为加入氨水, 右图为加入盐酸)

由图 2 可知, 加入氨水的样品加热后并未发生絮凝现象, 原有的絮状物反而有溶解/分解迹象, 而且水相和油相均出现颜色加深的现象。加入盐酸后的样品发生明显的絮凝现象, 大部分絮状物聚集成团状, 水相颜色逐渐变浅, 经中速定量滤纸过滤后, 可以看见有明显的大团絮状物沉积在滤纸上(见图 3)。为避免絮状物中包裹有大量催化裂化柴油或水, 分别用甲醇和二氯甲烷快速冲洗絮状物多次, 直至流下的溶液变清澈为止。



图 3 过滤后絮状物样品

将过滤完的滤纸放入真空干燥箱, 在压力为 10 Pa, 温度为 $110\ ^\circ\text{C}$ 的条件下烘干 1 h, 取出后样品外观如图 4 所示。烘干后的絮状物仅为薄薄的一层黑褐



图4 烘干后絮状物样品

色片状物,紧密地附在滤纸表层,难以取下。通过减差法扣除滤纸质量后计算该絮状物总质量,其在原始油水混合样品中的质量分数未超过0.03%。

将滤下的催化裂化柴油样品静置分层,确认其中已经没有絮状物,分别取上层的油相、下层的水相,以及过滤得到的絮状物沉淀进行多项分析,用以确定该絮状物的主要组成并推测可能来源。为避免预处理过程造成样品组成性质变化较大,分别对原始样品和加入氨水、盐酸后的2个样品中的油相及水相组成进行对比分析。

油相预处理方法简述如下:将上述3个样品静置过夜,用吸管小心地取出上层油相,避免夹带絮状物,该油相主要为油水分离后的催化裂化柴油,并使用二氯甲烷将样品稀释10倍(按体积比)后进行GC-MS分析。

水相预处理方法简述如下:将上述3个样品放入分液漏斗静置过夜,小心地放出下层水相,避免夹带絮状物。利用3 mL PPL固相萃取柱,先使用5倍柱体积的甲醇和超纯水活化柱体,然后将约100 mL水相通过PPL固相萃取柱。水中有机相基本完全吸附在萃取柱上,吸附过程如图5所示。通过萃取柱后,水相基本变成无色透明,可见有色物质基本被完全吸附在萃取柱上。水相完全通过后,用氮气

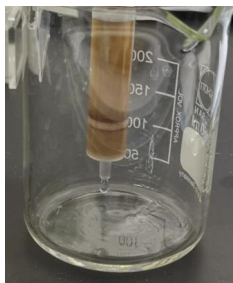


图5 使用PPL固相萃取柱富集水中有机物

将萃取柱完全吹干,随后用约3 mL的LC-MS级甲醇将吸附物质冲洗至干净的小烧杯,取样进行GC-MS分析。

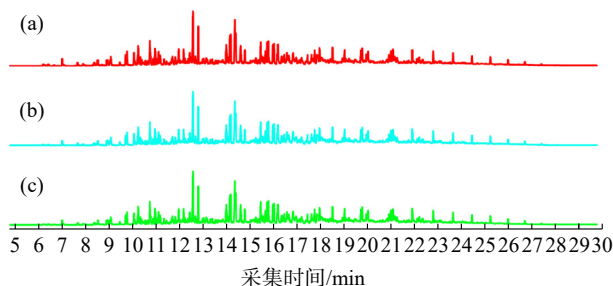
絮状物沉淀预处理方法简述如下:使用干净的不锈钢刀片小心地将干燥后的絮状物沉淀从滤纸上刮下,注意不要刮到滤纸,并转移至洁净的玻璃小瓶中进行后续分析。

2 结果与讨论

2.1 油相组成分析

分别采集上层催化裂化柴油样品(不含絮状物)及靠近界面处催化裂化柴油样品(含絮状物),测量二者灰分含量。参照GB 508—1985《石油产品灰分测定法》,测得二者灰分质量分数分别为0.005%、0.007%,相差极小且均在正常催化裂化柴油灰分含量范围内,说明该催化裂化柴油中絮状物组成应以可燃有机物为主。

使用GC-MS分析油相具体组成,分析结果见图6(a),其分析结果显示该油相与常规催化裂化柴油基本一致,主要包含正构烷烃、烯烃和芳烃等化合物,未见到特殊化合物富集。对加入氨水和盐酸后分离得到的油相也分别进行了相同分析,结果分别见图6(b)、图6(c)。二者分析结果与原始样品油相分析结果基本一致,未发现特殊化合物。



(a) 原始样品油相;(b) 加入氨水后分离油相;
(c) 加入盐酸后分离油相

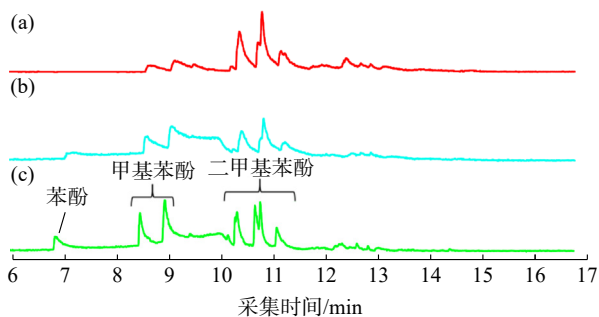
图6 油相GC-MS分析结果

2.2 水相组成分析

由于色谱柱配置等原因,水相样品无法使用GC-MS分析,故先使用安捷伦公司生产的PPL固相处理柱对水相进行一次固相萃取处理,将其中的有机物富集后再进行GC-MS分析。

分别对原始样品下层取出的水相,加入氨水和

盐酸后分离得到的水相进行以上处理, 再进行 GC-MS 分析。三者分析结果基本一致, 如图 7 所示。水相中富集得到的有机物主要为苯酚、甲基苯酚和二甲基苯酚系列, 相对于饱和烃、芳烃类弱极性化合物, 这部分极性化合物在水中具备一定溶解度, 考虑到此类化合物在加入盐酸后的水相中含量最高, 且未检测到其他含氮、硫等杂原子的极性化合物, 故推测该系列酸性酚类化合物可能与絮状物的存在有所关联。



(a) 原始样品水相; (b) 加入氨水后分离水相;

(c) 加入盐酸后分离水相

图 7 水相分析结果

2.3 絮状物组成分析

通过盐酸絮凝后分离得到的絮状物沉淀是本次分析的主要目标, 由于含量较少, 因此, 对于分析方法的选择以无损或仅需少量样品分析为主。首先对絮状物沉淀进行 C、H、N 和 S 元素含量分析, 分析结果如表 1 所列。

由表 1 可见, 此絮状物 H/C 原子比约为 1.30, 缩合度较高, 基本不含硫元素, 含有少量氮元素。4 种元素质量分数加和已经超过 97.30%, 说明该絮状物主体为有机物, 此结果也与第 2.1 节中灰分测定结

表 1 元素分析结果

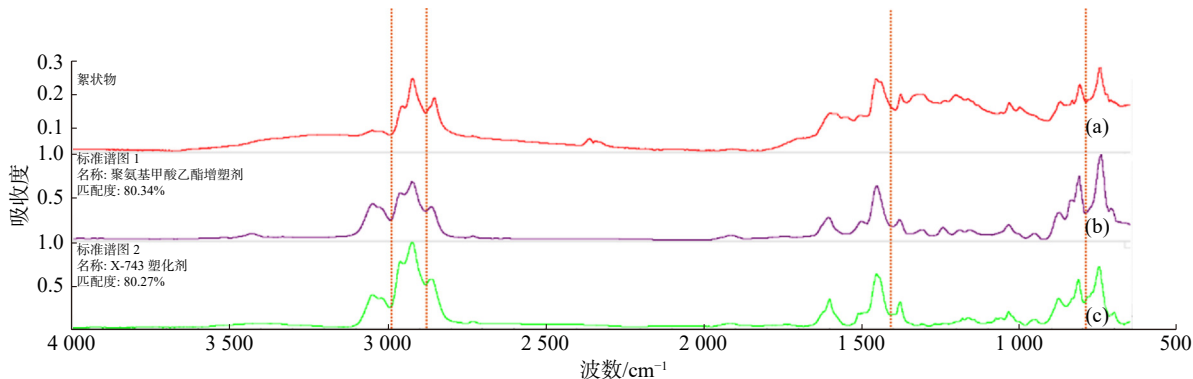
元素种类	质量分数	%
C	87.12	
H	9.42	
N	0.77	
S	0	

论一致。为进一步排查该絮状物中是否有特定金属元素富集, 刮取少量样品, 使用扫描电镜的能量色散 X 射线光谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 功能进行分析, 结果未发现明显的金属元素富集, 可确认此絮状物为不含金属的有机物。

随后, 对样品进行了傅里叶变换红外光谱仪分析, 检测样品中主要基团及其含量。由于样品数量较少, 选择使用 ATR 反射平台, 采集范围为 $650\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。红外分析结果及谱库搜索比对结果如图 8 所示。

谱库匹配度较高的化合物是聚氨酯类化合物, 从图 8 中可以看到, 在波数为 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 附近有较为清晰的亚甲基存在特征, 波数为 $3\,200\sim 3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处有鼓起, 可能是氨基振动峰存在, 波数为 $1\,700\sim 1\,750\text{ cm}^{-1}$ 处可能是脂羰基也可能是酰胺羰基的存在, 波数为 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处有较为明显的不饱和碳碳键特征。考虑到该絮凝物有较大的可能性是混合物, 该匹配结果仅供参考。可以确定的是样品中应有氨基或酰胺基团, 同时主体仍保留碳链结构, 且应有芳烃或烯烃类不饱和结构。但从红外结果来看, 芳烃未必与氨基及酰胺基团直接连接。

为进一步明确该样品的详细结构, 使用超高分辨率质谱-傅里叶变换离子回旋共振质谱对该样品



(a) 絮状物沉淀红外分析结果谱图; (b) 谱库比对结果 1; (c) 谱库比对结果 2

图 8 傅里叶红外光谱图

进行了分析。将干燥后的絮状物沉淀样品用甲醇超声溶解,直至该样品完全溶解。加入安捷伦公司 Tuning Mix 调谐混标作为分子量校准内标,使用电喷雾电离源(ESI 源)分析,详细仪器参数见文献[17],并根据分子量分布进行少量微调。经过分析,在-ESI 下主要为羧酸或酚类化合物,且多数来自于催化裂化柴油及溶剂杂质,未发现特殊化合物。但在+ESI 模式下,发现成系列化合物,结果如图9所示。

在 FT-ICR MS 的+ESI 模式下检测到多组成系列的有机物,由于 FT-ICR MS 具备极高的质量精度及分辨能力,可以通过质谱数据直接计算出化合物的分子式,具体计算方法参见文献[18]。这几个系列的化合物内部间隔均为 14.0156 左右,即相差

1 个亚甲基。含量最高的是 $C_{40}\sim C_{50}$ 左右的含氮化合物(此处含量仅为信号强度,未必代表实际含量),其中最高峰分子式为 $C_{44}H_{37}N_3$ (图9中标注为准分子离子化学式),含有 3 个氮原子,且至少有 1 个氮原子是以氨基的形式存在。考虑到电离特征(均为单电荷离子,未见明显的多电荷离子),另外 2 个氮原子可能以杂环形式存在。此外,还有 2 个系列有机物,一个系列为 $C_{30}\sim C_{40}$ 左右的含氮化合物,其中最高峰分子式为 $C_{36}H_{27}N_1O_1$; 另一个系列为 $C_{45}\sim C_{55}$ 左右的含氮化合物,其中最高峰分子式为 $C_{48}H_{40}N_2O_1$,结合 FT-IR 分析结果,这 2 个系列中氮原子更大可能以酰胺的形式存在,但不能完全排除氨基和羟基并未相连,而是分别存在。

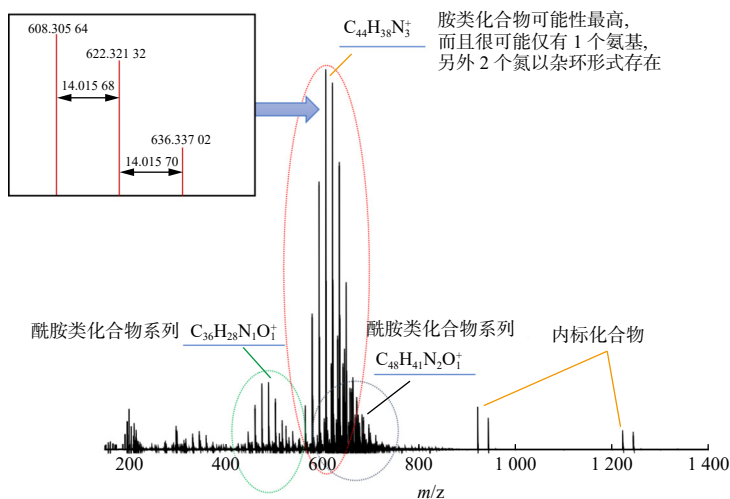


图9 FT-ICR MS 质谱图

2.4 结果讨论

综合上述分析结果,絮状物为 $C_{30}\sim C_{55}$ 左右碳数的含氮有机化合物,含有氨基、酰胺基团和氮杂环等结构,并表现出明显的人工合成特点。结合元素及红外数据,推测其为复配的缓蚀剂或者多种缓蚀剂的残留物,也有可能是缓蚀剂在高温下的聚合生成产物。该系列化合物应是具备油溶性的碱性含氮缓蚀剂,其进入催化裂化装置后与柴油中的酸性酚类化合物发生反应而生成有机盐类。该有机盐在油相(催化裂化柴油)中因溶解度较低而析出,同时也因分子量较大并携带苯环等疏水基团,在水相中的溶解度也较低,因此,既不溶于油相也不溶于水相,而是以絮状物形式悬浮在油水界面。第1.2节预处理过程中加入盐酸后,强酸将有机盐还原成酚类化

合物及含氯缓蚀剂(氯盐)。还原出的酚类溶于水相,也解释了加入盐酸絮凝后水相中大量酚类化合物的来源。同时,缓蚀剂氯盐因结构改变而提高了絮凝程度,故可从样品中分离出来。加入氨水无法与有机盐发生反应,不发生絮凝,但由于 pH 的改变则可能对溶解度略有影响。

3 结论与建议

3.1 结论

针对中海油某炼厂催化裂化柴油中的絮状物问题,开发了全套及分离、元素、光谱和质谱为一体的混合分析方案,结论如下。

1) 实验思路:首先彻底分离油相、水相和絮状物,通过确定元素、灰分含量等方案确认絮状物主

体为有机物,同时结合 FT-IR 及 FT-ICR MS 等手段锁定化合物中的特征官能团及主要组分,综合上述结果推测样品组成及来源。

2) 样品中絮状物含量不超过原始样品(催化裂化柴油+水)质量的 0.03%,极有可能是胺类、酰胺类复配缓蚀剂或者多种缓蚀剂的残留物,不排除是类似缓蚀剂在高温下的聚合生成产物。

3) 可通过对比炼厂所用的缓蚀剂样品,确认该类絮状物的具体来源并指导炼厂更换相关助剂^[19-22]。

3.2 建议

炼厂加工过程中添加的特定缓蚀剂可能会导致催化裂化柴油产品出现絮状悬浮物,从而影响产品质量及收率。建议炼厂在筛选缓蚀剂时,除考查常规油溶性等因素外,还需要根据缓蚀剂所使用的具体环境,额外添加装置中特有的酸性组分进行反应及溶解性测试,如催化裂化装置添加酚类化合物,加氢装置添加硫化氢等,可有效预防此类情况发生。

事实上,除了本研究所分析的缓蚀剂类样品外,原油开采过程中加入的化学助剂,炼制过程中加入的炼油助剂,甚至循环用水处理过程中加入的相关水处理剂都有可能造成炼厂不同装置的工作异常、腐蚀加剧和局部堵塞等,以及油品质量、收率下降,从而影响炼厂的正常生产。若能对相关样品进行采集分析,将有助于炼厂判断问题的成因,并尽快制定解决方案。类似本研究的异常样品均可参考研究中所用的分离、分析过程及成因推测方法,其余样品则需要根据具体情况开发相应的分析方案。

参考文献

- [1] 徐海丰. 世界炼油行业发展状况与趋势[J]. 世界石油工业, 2022, 29(2): 23-29.
- [2] 沈健, 张立, 孙明珠, 等. 酚类化合物对催化柴油氧化安定性的影响[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2004, 24(4): 4-6.
- [3] 韩龙年, 方友, 李保良, 等. 催化柴油掺炼比对柴油加氢工艺的影响[J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(4): 25-31.
- [4] 吕志凤, 战风涛, 李林. 催化裂化柴油中硫醚类化合物的测定[J]. 石油与天然气化工, 2000, 29(4): 205-206.
- [5] 史得军, 陈菲, 梁迎春, 等. 固相萃取/气相色谱-质谱分析催化裂化柴油中的含氮化合物[J]. 分析测试学报, 2018, 37(12): 1490-1494.
- [6] 史权, 刘凤立, 徐春明, 等. 色谱-氮化学电离质谱法分析催化裂化柴油中非碱性氮化物[J]. 分析测试学报, 2004, 23(4): 71-74.
- [7] 王文静, 李新, 姜海英. 催化分馏塔中段柴油泵入口堵塞物分析及措施[J]. 辽宁化工, 2021, 50(10): 1568-1571.
- [8] 马赞. 重油催化裂化装置分馏塔结盐原因分析及对策[J]. 化工机械, 2023, 50(3): 427-432.
- [9] 朱大雷. 四种石油开采助剂在采油中的应用[J]. 科技创新与应用, 2016(13): 113.
- [10] 高剑. 炼油装置腐蚀情况及缓蚀剂的应用情况探讨[J]. 中国科技投资, 2020(6): 145-146.
- [11] 闫海龙, 李文超, 南粉益. 我国炼油装置腐蚀情况及缓蚀剂应用概述[J]. 广东化工, 2019, 46(15): 161-162.
- [12] 张寒, 王吉云. 催化柴油加工路线选择及经济性分析[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(4): 39-43.
- [13] 高本会, 蒋犁军. 柴油碱洗乳化原因分析及解决措施[J]. 科技风, 2010(9): 168.
- [14] 陶亚兰, 夏剑军. 污水沉降罐乳化漂浮物成因分析及处理措施[J]. 中外能源, 2007, 12(4): 105-107.
- [15] 杨堃, 曹嫚, 陈世栋, 等. 沉降罐乳化原因分析及处理措施[J]. 石油化工应用, 2014, 33(9): 90-91.
- [16] 徐仿海, 孙忠娟, 徐大学, 等. 超声辅助-过氧化氢/甲酸/磷钨酸催化氧化柴油深度脱硫研究[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(3): 27-31.
- [17] HU M, GUO C, ZHANG L Z, et al. Petroleum heteroatom compounds in various commercial delayed coking liquids: characterized by FT-ICR MS and GC techniques[J]. Science China Chemistry, 2017, 60(2): 284-292.
- [18] SHI Q, ZHAO S Q, XU Z M, et al. Distribution of acids and neutral nitrogen compounds in a Chinese crude oil and its fractions: characterized by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(7): 4005-4011.
- [19] 黄康利. 酰胺咪唑啉季铵盐的合成及其缓蚀性能研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2015.
- [20] 焦其正, 付朝阳, 王丽荣, 等. 油气田用咪唑啉类缓蚀剂浓度的检测方法[J]. 天然气工业, 2006, 26(6): 131-133.
- [21] 宋莎莎, 王斌. 咪唑啉季铵盐缓蚀剂的制备及其性能研究[J]. 全面腐蚀控制, 2009, 23(4): 15-17.
- [22] 刘友权, 李坤, 唐永帆, 等. 基于随机森林与多元线性回归的咪唑啉衍生物缓蚀剂的构效关系研究[J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(1): 62-67.

收稿日期: 2024-02-20; 编辑: 钟国利