

文章编号: 1005—8893 (2002) 01—0016—04

重质油中烃类族组成含量与 氢碳原子比、芳香度之间关系的研究^{*}

杨 扬¹, 尹芳华¹, 席海涛¹, 孙小强¹, 张 涛²

(1. 江苏石油化工学院 精细石油化工省重点实验室, 江苏 常州 213016; 2. 南京炼油厂, 江苏 南京 210033)

摘要: 对炼油厂的催化油浆、重催油浆、催化重焦蜡和加氢尾油进行柱分离、元素分析和核磁共振分析, 研究其氢碳原子比、芳香度与饱和烃加环烷烃、芳烃含量之间的关系。研究结果表明: 前三种油的氢碳原子比、芳香度与重质油的饱和烃加环烷烃、芳烃含量之间存在着良好的线性关系, 可用线性方程来表示。加氢尾油主要含 C20~C30 的正构烷烃, 芳烃含量小于 1%, 而芳香度大于催化重焦蜡, 所以用芳香度来评价加氢尾油是不合适的。

关键词: 重质油; 烃类族组成; 氢碳原子比; 芳香度; 核磁共振氢谱

中图分类号: O 657. 2

文献标识码: A

对炼油过程中的中间产物——重质油的评价一直是炼油工作者关心的课题。由于重质油的特殊性(沸点高、粘度大、组成复杂), 利用经典色谱^[1]、毛细管液相色谱—气相色谱在线联用^[2]和 TLC/FID^[3]对其芳烃、饱和烃等含量进行分析存在着分析时间过长或仪器不普及等问题。因此, 目前仍是利用芳香度(f_a)、芳碳率(C_A)和烷基碳率(C_P)等^[4~7]等结构族组成参数来作为芳烃、饱和烃等含量的参考数据。本文利用元素分析仪和核磁共振仪对取自南京炼油厂的催化油浆、重催油浆、催化重焦蜡和加氢尾油进行分析测试研究, 并与经典柱分离法进行对比, 发现了重质油的结构族组成与化学族组成之间的关系: 除加氢尾油外, 重质油的氢碳原子比(H/C)、芳香度与饱和烃加环烷烃、芳烃含量之间存在着良好的线性关系。因此, 通过测量重质油的氢碳原子比或芳香度就可直接计算重质油的饱和烃加环烷烃、芳烃含量, 整个分析过程在 20 分钟内即可完成, 大大提高了重质油烃含量的分析速度。

1 实验部分

1.1 样品与仪器

样品为南京炼油厂的催化油浆(CO)、重催油浆(HCO)、催化重焦蜡(CHTW)和加氢尾油(HATO)。它们均取自于南京炼油厂的各相应生产装置。其常减压装置进料采用混合进料法。配料组合主要是: 华北+西江+陆丰油; 华北+平台+伊朗油; 陆丰+西江+米纳斯油; 华北+平台+阿曼油; 华北+平台+惠州+苏北+阿曼油等。

分析仪器为 BRUKER ARX-300 型核磁共振仪、PE2400-II 型元素分析仪和自制的玻璃分析仪^[1]。

1.2 分析方法

分别取适量重质油样品, 测其碳氢原子比和¹H-NMR 谱。然后将¹H-NMR 谱分成 $\delta=0.5 \sim 1$ (H_γ)、 $\delta=1 \sim 2$ (H_β)、 $\delta=2 \sim 4$ (H_α) 和 δ

* 收稿日期: 2001—12—31

基金资助: 中国石化金陵公司南京炼油厂资助项目 (19980335)

作者简介: 杨扬 (1955—), 男, 江苏常州人, 副教授, 主要从事仪器分析工作。

=6~9 (H_A) 4 个区间分别积分, 计算它们各自区间的氢所占的百分含量。化学族组成采用经典柱分离法^[1], 将重质油分为饱和烃加环烷烃 (P+N)、芳烃 (A)、胶质 (R) 和沥青质 (AT) 4 组分。

1.3 芳香度计算

芳香度计算采用 B—L 法^[7]。计算公式为:

$$fa=\frac{C/H-(H_{\alpha}+H_{\beta}+H_{\gamma})/2}{C/H}$$

2 结果与讨论

2.1 柱分离与仪器分析计算结果

经典柱分离与仪器分析计算结果分别见表 1 和表 2。

表 1 重质油的 4 组分柱分离结果

Sample	(P+N), %	Mean value of (P+N), %	A, %	Mean value of A, %	R, %	Mean value of R, %	AT, %	Mean value of AT, %
CO	23.6~50.3	37.0	40.2~65.6	50.7	1.3~9.0	6.3	0.1~1.2	0.5
HCO	24.4~59.5	36.3	30.5~62.8	50.5	1.3~12.9	5.9	0.1~5.3	2.8
CHTW	63.9~75.5	69.2	13.7~22.7	18.6	4.0~10.5	7.6	0.1~0.9	0.2
HATO	96.8~99.0	97.8	0.2~0.7	0.5	0.1~0.3	0.2	0.1~0.4	0.1

表 2 重质油的氢碳原子比与芳香度

Sample	H/C	Mean value of H/C	Mean value of fa
CO	1.11~1.58	1.40	0.348~0.616
HCO	1.13~1.52	1.39	0.240~0.592
CHTW	1.69~1.93	1.82	0.066~0.219
HATO	1.63~1.68	1.65	0.161~0.181

由于催化油浆和重催油浆在烃族组成、光谱特征等方面性质一致, 我们已将这两种油归为一类^[8]。从表 1 和表 2 中可以看出: 在这 4 种重质油中, 从饱和烃与环烷烃含量来看加氢尾油含量最高, 其次是催化重焦蜡油, 催化油浆和重催油浆的饱和烃与环烷烃含量相当, 最低; 从芳烃含量来看, 催化油浆和重催油浆的芳烃含量相当, 最高, 其次是催化重焦蜡油, 加氢尾油芳烃含量最低; 从重质油的氢碳原子比平均值来看, 催化重焦蜡最大, 其次分别是加氢尾油、催化油浆和重催油浆; 从重质油的芳香度平均值来看, 催化油浆和重催油浆的芳香度最大, 催化重焦蜡的芳香度最小, 加氢尾油的芳香度略大于催化重焦蜡。由于加氢尾油中主要含 C20~C30 的正构烷烃^[8], 总饱和烃含量达 96.8% 以上, 而芳烃含量小于 1%, 因此可以得出: 用芳香度来评价加氢尾油是不合适的。

2.2 氢碳原子比与烃含量之间的关系

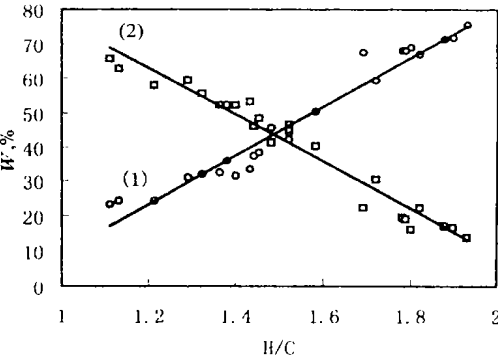
因为不同烃类及组成其氢碳原子比不同, 这些化学结构上的差别和烃族组成上的差别一定會在氢碳原子比上有所反应。也就有可能存在某种规律, 可以通过氢碳原子比来确定重质油中不同的烃含量。将除加氢尾油以外的 H/C 与饱和烃加环烷烃、

芳烃含量作图得图 1。由图 1 可以看出: 它们之间存在着良好的线性关系, 其回归方程为:

$$(P+N)\% = 70.789H/C - 61.218 \tag{1}$$

$$A\% = -67.953H/C + 144.45 \tag{2}$$

以上两式的回归相关系数都为 0.98。由方程 (1)、(2) 的计算值与柱分离结果大多比较接近, 平均误差分别为 7.1% 和 9.6%。



(1); (P+N); (2); A

图 1 氢碳原子比与烃含量之间的关系

2.3 芳香度与烃含量之间的关系

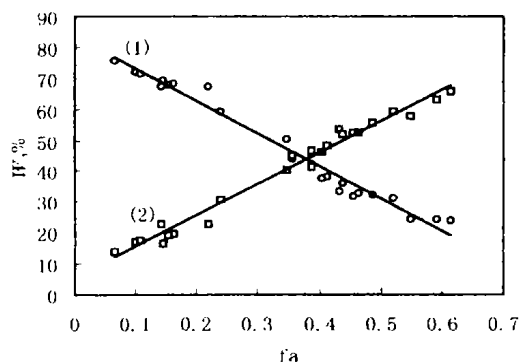
将除加氢尾油以外的芳香度与饱和烃加环烷烃、芳烃含量作图, 可得图 2。从图 2 可以看出: 催化油浆、重催油浆和催化重焦蜡的芳香度与饱和烃加环烷烃、芳烃含量之间也存在着良好的线性关系, 其回归方程为:

$$(P+N)\% = -104.83fa + 83.477 \tag{3}$$

$$A\% = 100.98fa + 54.294 \tag{4}$$

以上两式的回归相关系数都为 0.99。由方程 (3)、(4) 的计算值与柱分离结果比较吻合, 平均

误差分别为 5.8% 和 6.7%。



(1): (P+N); (2): A

图 2 芳香度与烃含量之间的关系

因此, 可以通过芳香度来计算饱和烃加环烷烃、芳烃含量, 从而确定了重质油的结构族组成与化学族组成之间的有机联系。

2.4 烷烃含量与芳烃含量之间的关系

催化油浆、重催油浆和催化重焦蜡油这 3 种油的饱和烃加环烷烃含量与芳烃含量之间也存在着较好的线性关系 (见图 3), 其回归方程为:

$$A\% = -0.9537(P+N) + 85.385 \quad (5)$$

其相关系数为 0.99, 平均误差为 4.7%。

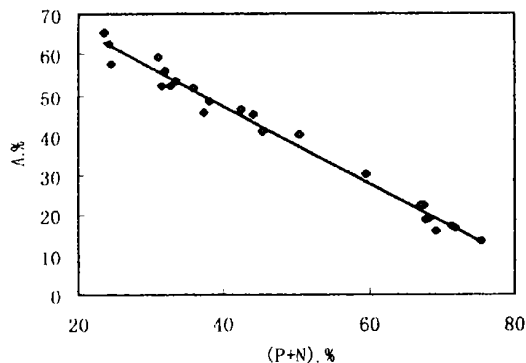


图 3 饱和烃加环烷烃含量与芳烃含量之间关系

从表 1 中可以看出: 由于在这些重质油中, 胶质和沥青质含量都较少 (两项和小于 20%), 主要含饱和烃加环烷烃与芳烃。因此在饱和烃加环烷烃含量与芳烃含量之间存在着互补关系。

3 结 论

(1) 加氢尾油中主要含 C20 ~ C30 的正构烷烃, 而芳烃含量小于 1%, 用芳香度来评价加氢尾油是不合适的。

(2) 催化油浆、重催油浆和催化重焦蜡的饱和烃加环烷烃含量、芳烃含量与氢碳原子比、芳香度之间存在着良好的线性关系。由方程 (1) ~ (4) 可快速估算这 3 种重质油的饱和烃加环烷烃含量与芳烃含量。

(3) 在催化油浆、重催油浆和催化重焦蜡这 3 种重质油中, 胶质和沥青质含量都较少, 主要含饱和烃加环烷烃与芳烃。因此在饱和烃加环烷烃含量与芳烃含量之间存在着互补关系。由方程 (5) 可由饱和烃加环烷烃含量 (或芳烃含量) 估算这 3 种重质油的芳烃含量 (或饱和烃加环烷烃含量)。

参考文献:

- [1] 石油化工科学研究院分析室. 石油化工分析方法汇编 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1983. 20—33.
- [2] 江涛, 郭荣波, 关亚风. 填充毛细管液相色谱—高温毛细管气相色谱在线联用分析重油 [J]. 石油化工, 1999, 28 (6): 404—407.
- [3] 毕延根. TLC/FID 法测定催化裂化原料油中芳烃的组成 [J]. 石油化工, 1999, 28 (8): 559—561.
- [4] Masahiro Miura, Masakatsu Nomura. Structural Analysis of Petroleum Derived Heavy Oils and Their Cracking Properties [J]. 石油学会志, 1997, 40 (3): 154—164.
- [5] 任杰, 翁惠新, 刘藜英. 重质油组成与结构的研究 [J]. 石油炼制, 1993, 24 (9): 56—60.
- [6] 陈绍洲, 徐佩若. 石油化学 [M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1993. 191—194.
- [7] 梁文杰, 李新安, 向廷生. 用 ^{13}C -NMR 的 DEPT 技术研究减压渣油的平均结构 [J]. 燃料化学学报, 1991, 19 (3): 245—252.
- [8] 杨扬, 刘兵, 陈建海, 等. 炼厂重质油的核磁共振光谱特征 [J]. 石油化工高等学校学报, 1999, 12 (4): 11—14.

Study on Relationships Between Atomic Ratio of Hydrogen to Carbon, Aromaticity and Hydrocarbon Type Content in Heavy Oils

YANG Yang¹, YIN Fang-hua¹, XI Hai-tao¹, SUN Xiao-qiang¹, ZHANG Tao²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Nanjing Refinery, Nanjing 210033, China)

Abstract: The Catalytic Slurry Oil, Heavy Catalytic Slurry Oil, Catalytic Heavy Tar Wax Oil and Hydrogen adding Tail Oil have been investigated by column chromatography, element analysis and ^1H -NMR. The linear relationships have been discovered between atomic ratios of hydrogen to carbon or aromaticities and contents of hydrocarbons in the former three heavy oils. Therefore, the content of paraffinic & alicyclic hydrocarbons and aromatic hydrocarbons in these heavy oils can be characterized by this method. The aromaticity is not suitable for the Tail Oil, because the Tail Oil mainly includes normal paraffinic hydrocarbons of $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{30}$, the contents of aromatic hydrocarbons is less than 1%, but its aromaticity is more than the Heavy Tar Wax Oil.

Key words: heavy oils; hydrocarbon type; atomic ratio of hydrogen to carbon; aromaticity; ^1H -NMR

《江苏石油化工学院学报》征稿简则

(1) 《江苏石油化工学院学报》为自然科学学术季刊。本刊立足本校,公开发行,主要刊载化学工程、化工机械、计算机、能源、材料、管理科学、基础科学以及综合性学术评述。为了不断提高学报质量,办出特色;也为了方便更多的校内外作者,使其科研成果得以向社会展示,同时便于专业技术职务的评聘,热忱欢迎校内外专家学者和各界人士踊跃投稿,关心和支持学报的发展。

(2) 来稿要求论点明确、数据可靠(必要时注意保密)、论据充分、语句通顺、文字简炼。文责由作者自负。每篇论文包括图、表,中英文摘要和参考文献在内一般不超过本刊4个页码。

(3) 摘要应尽量写成报道性摘要,包括目的、方法、结果和结论等。英文摘要应有足够的信息量。

(4) 文中的物理量必须采用规范符号,计量单位必须采用我国法定单位。

(5) 来稿一式3份,凡经评审录用的稿件,要求作者将修改稿正文和图片文件用软盘上交。稿件一经刊登,酌致稿酬和当期学报2册。来稿如不符合本学报要求,由编辑部函告作者,但稿件不再退回,请作者自行留底。

江苏石油化工学院学报编辑部