

催化柴油脱色制备高沸点芳烃溶剂研究

张海洪*

(中海油化工与新材料科学研究院(北京)有限公司,北京 102209)

摘要:针对催化柴油(FCC柴油)芳烃含量高但硫氮杂质多、色度深的难题,利用闲置低压加氢装置,通过“加氢脱色-定向切割-组分调和”工艺制备高沸点芳烃溶剂。研究表明,在反应温度 310℃、氢分压 2.4 MPa、空速 1.5 h⁻¹ 条件下,全馏分加氢后切割 215~290℃馏分(色度 Pt-Co=89.6,芳烃含量 87.2%),与 C10+重芳烃(芳烃含量 99.9%)按 3:1 调和,可制得色度 92、总芳烃 96.5%的 SA-2000 型溶剂,关键指标符合 GB/T 29497—2017 标准。该工艺解决了催化柴油直接利用价值低的问题,为其高值化转化提供了技术支撑。

关键词:催化柴油;加氢脱色;高沸点芳烃溶剂;分馏调和;工艺优化

中图分类号:TE624.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0460-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.079

Research on decolorization of FCC diesel for preparation of high boiling point aromatic solvent

ZHANG Hai-hong*

(CNOOC Institute of Chemicals & Advanced Materials Sciences (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

Abstract: Fluid catalytic cracking diesel (FCC diesel) with a high content of aromatic hydrocarbons contains many sulfur/nitrogen-containing impurities, and has a deep color. Aiming to solve these problems, an integrated process involving “hydrogenation decolorization-fractional cutting-component blending” is developed to produce high boiling point aromatic solvent by using an idle low-pressure hydrotreating equipment. Study show that after FCC diesel is hydrotreated for full-range fractions under a reaction temperature of 310℃, a hydrogen partial pressure of 2.4 MPa, and a space velocity of 1.5 h⁻¹, the 215–290℃ fraction (chromaticity Pt-Co=89.6, and an aromatic content of 87.2%) is cut and blended with C10+heavy aromatics (an aromatic content of 99.9%) at a ratio of 3:1 to obtain SA-2000 type solvent with a chromaticity of 92 and a total aromatics content of 96.5%, which meets the requirements of GB/T 29497—2017. This process solves the problem that FCC diesel has a low direct utilization value, and provides a technical support for its high-value conversion.

Key words: FCC diesel; hydrogenation decolorization; high boiling point aromatic solvent; fractional blending; process optimization

催化柴油(FCC柴油)是石油催化裂化工艺的主要产物之一,芳烃含量高(40%~70%)、十六烷值低(通常低于30)、硫氮杂质较多,直接作为车用柴油存在燃烧性能差和环境污染问题。随着环保法规的升级,催化柴油的高效改质与综合利用成为炼油工业的核心课题之一^[1-5]。高沸点芳烃溶剂是涂料、油墨、农药等领域的重要原料,具有溶解能力强、毒性低、馏程适宜等特性,国家标准(GB/T 29497—2017)对色度、芳烃含量及馏程提出了严格要求(如SA-2000型溶剂色度Pt-Co≤100,芳烃含量≥95%)^[6-11]。中国海油某石化公司年产催化柴油约120万t,芳烃含量高达90%以上,目前主要作为船燃调和组分或者进行掺炼,经济效益比较差,且该石化公司闲置一套低压汽油加氢脱硫装置,本项目模拟该闲置低压装置

工艺参数对催化柴油进行脱色试验研究,在保留芳烃的同时使部分馏分产品性能达到高沸点芳烃溶剂标准GB/T 29497—2017相应型号的指标要求,以拓宽催化柴油的加工路线,提升产品附加值。

1 试验设计

1.1 原料性质与目标产品指标对比

催化柴油与高沸点芳烃溶剂SA-2000(GB/T 29497)指标的差异性如表1所示。经分析可知,原料催化柴油呈现如下特点:色度高,Pt-Co色号>505(标准≤100),ASTM色号3.4(颜色深褐色);馏程宽,初馏点99.7℃,干点368.9℃,需切割去除轻组分(<215℃)及重组分(>290℃);多环芳烃(7.1%)含量高,对颜色有较大的影响。

收稿日期:2025-04-24;修回日期:2025-07-18

基金项目:中海石油炼化有限公司科技研发项目(LHTIOC20240017)

作者简介:张海洪(1984-),男,硕士,高级工程师,从事润滑油、重油催化剂及加氢工艺,炼厂节能降碳的研究,通讯联系人,zhanghh3@cnooc.com.cn。

表 1 催化柴油与高沸点芳烃溶剂 SA-2000 指标的差异性

分析项目	分析方法	SA-2000	催化柴油	技术手段
初馏点/℃	GB/T 6536	不小于 215	99.7	轻组分含量高
50%回收温度/℃		—	266.5	
干点/℃		不大于 290	368.9	重组分需切割去除
闪点(闭口)/℃	GB/T 261	不低于 90	61	
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	GB/T 1884	0.950~0.990	0.9623	
色度	GB/T 3143(Pt-Co)	不大于 100	大于 505	
	GB/T 6540(石油产品)		3.4	需深度脱色处理
铜片腐蚀(100℃,0.5 h)	GB/T 11138	通过	1a	
混合苯胺点/℃	GB/T 262	不高于 18	通过	
饱和烃	—	—	10.9	
单环芳烃	—	—	33.3	
双环芳烃	—	—	48.7	
多环芳烃	—	—	7.1	
总芳烃	—	不小于 95	89.1	提升芳烃浓度

催化柴油颜色深的核心原因是含有多种生色杂质^[12-17],主要包括以下几种。

含氮化合物:吡啶、喹啉、咪唑等氮杂环化合物具有共轭 π 键结构,分子极性较强,易吸收可见光(尤其是 400~700 nm 波段),直接导致色度加深。例如,咪唑类化合物的摩尔吸光系数可达 10^4 L/(mol·cm),是典型的生色基团。氮化物还会通过“自由基引发缩合反应”间接促进颜色变深,在储存或氧化条件下,氮化物作为自由基受体,引发烯烃聚合生成大分子稠环化合物,形成深褐色胶质。

多环芳烃:葱、菲、芘等多环芳烃因分子共轭体系扩大,呈现强烈的颜色效应。例如,葱的纯品为无色,但形成二聚体或与氮化物结合后,颜色可加深至橙红色。多环芳烃的含量与色度呈正相关。

含硫化合物:硫醇、硫醚等硫化物本身颜色较浅,但未完全脱除的噻吩类化合物(如苯并噻吩)会与氮化物发生协同作用,形成稳定的共轭体系,间接加深颜色。通过一定的工艺参数优化,在保留芳烃的前提下将催化柴油颜色降低至 100 以下,同时将目标馏分段(215~290℃)的芳烃含量控制在 95% 以上,关键指标满足要求。

1.2 试验条件与分析方法

馏程:GB/T 6536,测定初馏点、50%回收温度及干点。

色度:铂钴色号(GB/T 3143)和 ASTM 色度

(GB/T 6540),前者用于量化色号,后者反映颜色深浅。

芳烃组成:采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析饱和烃、单环芳烃、双环芳烃及多环芳烃含量。

硫/氮含量:硫采用紫外荧光法(GB/T 11060.8),氮采用化学发光法(SH/T 0657)。

针对催化柴油中非烃化合物以及不饱和组分对油品不安定性的影响,采用具有高效胶质容纳能力的保护体系与低压柴油加氢处理催化体系的组合技术。在 300 mL 连续等温固定床加氢中试试验装置上进行试验,各工艺参数均精确控制,反应温度采用内温控制外温的控制程序,控制精度为 ± 0.5 ℃,系统压力采用高分尾气减压系统控制。氢气采用一次通过流程,控制反应条件如表 2 所示。

表 2 反应条件

项目	1 反条件	2 反条件	3 反条件
反应温度/℃	140~180	260~280	300~340
氢分压/MPa	2.4	2.4	2.4
氢油体积比	400:1	400:1	400:1
体积空速/h ⁻¹	1.5~2.5	1.5~2.5	1.0~1.6

2 结果与讨论

2.1 反应温度对脱色效果的影响

针对催化柴油,通过全馏分加氢方案,探索最佳

工艺条件,控制产品色度,具体试验结果见表 3。

表 3 催化柴油全馏分加氢产品数据

反应温度/ ℃	密度/ (g· cm ⁻³)	总芳烃 含量/ %	Pt-Co 色号	ASTM 色号	硫含量/ (mg· kg ⁻¹)	氮含量/ (mg· kg ⁻¹)	初馏点/ ℃	干点/ ℃
原料	0.9623	89.1	>505	3.4	6420	981	99.7	368.9
305	0.9430	88.1	>505	1.5	1060	777	192.9	351.1
308	0.9455	87.7	>505	1.4	1000	769	191.4	352.8
310	0.9450	89.7	375.2	1.4	1100	824	193.6	352.8
313	0.9449	88.4	>505	1.6	1000	803	193.6	352.8
315	0.9439	88.2	>505	1.7	1000	777	192.9	352.9
320	—	87.7	>505	1.8	1000	791	192.2	352.8

由上可知,随反应温度升高,ASTM 色号从 1.5 (305℃)降至 1.4 (308~310℃),但 Pt-Co 色号仅在 310℃时降至 375.2,仍远超标准(≤100)。这表明加氢反应可脱除部分呈色物质(如含硫氮的不饱和和烃),但对多环芳烃(如沥青质前驱体)的脱除效果有限。硫含量从 6 420 mg/kg 降至 1 000 mg/kg 左右,脱除率约 84%;氮含量降至 769~824 mg/kg,脱除率 16%~21%。氮化物(尤其是碱性氮)的脱除难度显著高于硫化物。低压高温下(>320℃)可能发生芳烃缩合,生成更稳定的稠环化合物,导致色度反弹。氮化物(如喹啉、喹啉类)因共轭体系稳定,难以通过低压加氢脱除,质子化后形成的离子型化合物是深色物质的主要来源。多环芳烃(如蒽、菲)的分子极化率增加,吸光系数升高,直接加深色度。

优选加氢反应温度 310℃,考察加氢前后芳烃结构变化情况,利用 GC-MS 对催化柴油加氢前后的芳烃组成进行定量分析,结果见表 4。

表 4 加氢前后芳烃结构变化情况

组分	原料	加氢产物(310℃)	变化率/%	反应类型
饱和烃	4.3	5.0	+16.3	芳烃加氢饱和
单环芳烃	33.3	55.4	+66.4	双环芳烃开环
双环芳烃	48.7	28.3	-41.9	加氢开环/饱和
多环芳烃	7.1	4.0	-43.7	加氢饱和/裂解

由以上数据分析可知,双环芳烃(如萘系化合物)在催化剂作用下发生分步加氢反应,即多环芳烃(如蒽、菲)优先在催化剂金属位点发生加氢饱和,生成氢化芳烃(如蒽满),部分进一步裂解为小分子烃。此过程减少了共轭体系,使色度降低,但受限于低压条件(2.4 MPa),多环芳烃脱除率仅

43.7%,仍有残余(4.0%);单环芳烃加氢生成四氢萘(饱和环+芳香环),饱和环在酸性位点发生开环反应,生成烷基苯(单环芳烃)。该反应使双环芳烃含量降低 41.9%,单环芳烃增加 66.4%,提升了溶剂的溶解能力。

2.2 反应空速对脱色效果的影响

固定反应温度为 140℃/260℃/310℃时,催化柴油在不同的空速条件下的脱色效果见表 5。

表 5 不同空速下催化柴油的脱色效果

空速(一反/二反/三反)/h ⁻¹	石油产品色号/号	铂钴色号/号
2.5/2.5/1.6	1.6	>505
1.5/1.5/1.0	1.5	>505

由以上数据分析可知,空速降低(从 2.5 h⁻¹降至 1.5 h⁻¹)使反应物在催化剂床层的停留时间延长,理论上应提高脱硫脱氮效率,但试验结果显示色度改善不显著(ASTM 色号仅从 1.6 降至 1.5)。这可能是因为催化剂对氮化物的吸附脱除能力已接近饱和,延长停留时间无法进一步提升脱氮效率;低空速导致烯烃过度加氢饱和,消耗氢气的同时未显著减少呈色基团。

2.3 催化柴油全馏分加氢-定向切割对脱色效果的影响

催化柴油全馏分加氢脱色后 Pt-Co 色号在反应温度 310℃时降至 375.2,但色度>100,颜色较深,催化柴油的深色物质一般是含氮化合物和多环芳烃导致,此部分一般存在于重馏分段,对催化柴油全馏分加氢后的样品进行定向切割分馏,控制产品色度小于 100,馏程满足要求的前提下,使收率最大化(表 6)。

表 6 不同馏分段性质分析

项目	~215℃	215~290℃	>290℃
质量收率/%	8.3	55.1	36.6
Pt-Co	12	89.6	大于 505
芳烃体积分数/%	75.5	87.2	95.8
铜片腐蚀(100℃,0.5 h)	通过	通过	3a
混合苯胺点/℃	<18	<18	<18
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.86015	0.93261	0.98698

由以上数据分析可知,经切割分馏后 215~290℃馏分色度为 89.1,满足高沸点芳烃溶剂对色度的指标要求,其中芳烃含量为 87.2%,可作为高沸点芳烃溶剂的调和组分,也可以采用芳烃富集的方式继续提升芳烃含量。

2.4 高沸点芳烃溶剂调和方案

石化公司常见 C_{10} +重芳烃芳烃含量 99.9% 以上,馏程范围与催化柴油相近^[18-20]。将上述加氢精制脱色后催化裂化柴油馏分段与 C_{10} +重芳烃馏分段按一定比例(质量比 3:1)调和,各馏分收率及性能如表 7 所示,调和后样品性质如表 8 所示。

表 7 重芳烃及馏分段性质

分析项目	分析方法	C_{10} + 重芳烃	215~290℃ 馏分
初馏点/℃	GB/T 6536	187.4	—
50%回收温度/℃		247.1	—
干点/℃		348.2	—
闪点(闭口)/℃	GB/T 261	95	102
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	GB/T 1884	1.015	0.995
色度	GB/T 3143(Pt-Co) GB/T 6540(石油产品)	大于 505	103
铜片腐蚀(100℃,0.5 h)	GB/T 11138	—	通过
混合苯胺点/℃	GB/T 262	—	通过
总芳烃/%	—	99.2	99.5

表 8 调和样品性质及对比

分析项目	分析方法	SA-2000	调和后 样品
初馏点/℃	GB/T 6536	不小于 215	217
50%回收温度/℃		—	245.2
干点/℃		不大于 290	288.4
闪点(闭口)/℃	GB/T 261	不低于 90	98
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	GB/T 1884	0.950~ 0.990	0.9718
色度	GB/T 3143(Pt-Co) GB/T 6540(石油产品)	不大于 100	92
铜片腐蚀(100℃,0.5 h)	GB/T 11138	通过	通过
混合苯胺点/℃	GB/T 262	不高于 18	不高于 12
总芳烃/%	—	不小于 95	96.5

由以上数据分析可知,通过将加氢精制脱色后的 215~290℃ 催化柴油馏分(芳烃含量 99.5%,色度 Pt-Co=103)与 C_{10} +重芳烃(芳烃含量 99.2%)按 3:1 比例调和,可制得符合 GB/T 29497—2017 标准的 SA-2000 型高沸点芳烃溶剂。

3 结论及建议

(1)通过“低压加氢-定向切割-芳烃调和”集

成工艺,成功将催化柴油转化为符合 GB/T 29497—2017 标准的 SA-2000 型高沸点芳烃溶剂。

(2)在反应温度 310℃、氢分压 2.4 MPa、空速 1.5 h⁻¹条件下,全馏分加氢后切割 215~290℃ 馏分(收率 55.1%),与 C_{10} +重芳烃按 3:1 调和,可使色度(Pt-Co=92)、芳烃含量(96.5%)及馏程(217~288.4℃)完全达标。

(3)该工艺可充分利用闲置加氢装置,为高芳烃催化柴油提供高附加值利用路径。

参考文献

- [1] 于文奇,姜龙雨,张伟东,等.液相加氢装置加工催化柴油及掺炼重芳烃油可行性探索[J].当代化工,2025,54(2):494-500.
- [2] 陈铮.重整 C_{10} +重芳烃在炼厂的优化利用[J].石油化工技术与经济,2025,41(1):18-21,25.
- [3] 汲银平,刘志博,舒畅.重芳烃轻质化技术分离工艺研究[J].当代化工研究,2025,(4):145-147.
- [4] 柴涵语,徐亚荣,魏书梅,等.基于分子筛的重芳烃轻质化利用技术进展[J].炼油与化工,2024,35(5):14-17.
- [5] 谢仕林,莫昌艺,杨平,等. C_9 +重芳烃加氢脱烷基反应的热力学分析[J].石油炼制与化工,2024,55(9):42-51.
- [6] 方友,刘孝川,徐长磊,等.焦化汽柴油加氢装置掺炼重芳烃油的工业实践[J].石油炼制与化工,2024,55(9):78-83.
- [7] 谷家运,王坤,刘立哲,等.重整重芳烃综合利用可行性分析[J].炼油与化工,2024,35(4):55-60.
- [8] 黄晓.催化柴油低压深度加氢脱硫可行性研究[J].云南化工,2024,51(7):81-83,89.
- [9] 张海龙,魏文,刘佳刚,等.掺炼重芳烃对柴油加氢裂化装置的影响[J].石化技术与应用,2024,42(3):197-200.
- [10] 刘传琦,郭洋,许红香.柴油加氢装置柴油产品硫、芳烃含量超标原因探讨[J].当代石油石化,2024,32(4):45-49.
- [11] 林明亮,高攀.柴油加氢裂化装置掺炼重芳烃问题分析[J].化学工程与装备,2024,(2):70-71.
- [12] 赵闯,陈自浩,张博宇,等.分子筛吸附剂对不同类型柴油吸附分离性能的研究[J].无机盐工业,2024,56(3):80-85.
- [13] 陈禹霏,辛靖,马致远,等.劣质催化柴油加氢裂化预精制催化剂的开发及工业应用[J].石油与天然气化工,2024,53(1):29-35.
- [14] 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.
- [15] 刘剑,王宁,张海洪,等.催化柴油生产高沸点芳烃溶剂[J].石化技术与应用,2023,41(4):280-283.
- [16] 卢雪姣.炼化副产稠环芳烃的资源利用[J].化学工程与装备,2023,(6):56-58.
- [17] 杨鑫,孙世源,闫鸿飞,等.催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺研究[J].现代化工,2023,43(7):221-224.
- [18] 于佳欢.柴油加氢裂化催化剂制备及其性能研究[D].北京:中国石油大学(北京),2023.
- [19] 王磊.催化柴油高温加氢裂化制 BTX 的催化剂反应性能研究[D].北京:中国石油大学(北京),2023.
- [20] 韩龙年,陈新国,辛靖,等.催化柴油增值化、高值化利用工业应用技术发展现状及分析[J].石油与天然气化工,2022,51(6):34-40.■