

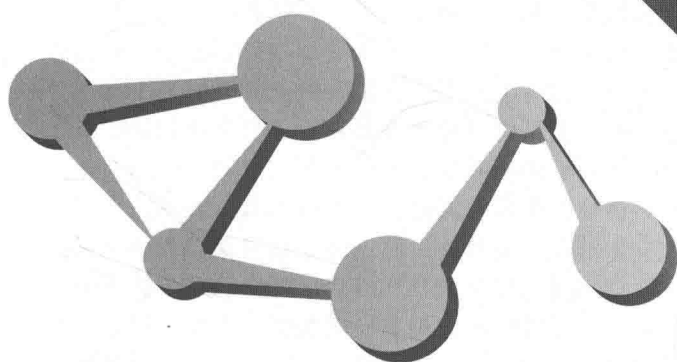
Molecular Management of  
Petroleum Refining Process

# 石油炼制过程 分子管理

田松柏 编



化学工业出版社



Molecular Management of  
Petroleum Refining Process

# 石油炼制过程 分子管理

田松柏 编



化学工业出版社

· 北京 ·

石油炼油技术跨越式进步需要石油炼制理念和技术的重大突破,石油炼制过程分子管理(简称“分子管理”或“分子炼油”)的重要性已引起广大技术人员的巨大关注。本书以原料和产品的分子组成为主线,从石油分子水平认识、催化裂化、催化加氢、其他工艺、石油产品、基础研究等多个方面对石油炼制过程中的一些化学问题进行了探讨。

本书主要供从事石油加工的科技人员参考阅读,同时对相关领域的管理人员、销售人员、实验人员也有一定帮助,本书还可以作为高等院校相关专业高年级本科生、研究生和教师的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

石油炼制过程分子管理/田松柏编. —北京:化学工业出版社, 2017.7

ISBN 978-7-122-29880-5

I. ①石… II. ①田… III. ①石油炼制-研究 IV. ①TE62

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第128316号

责任编辑:傅聪智  
责任校对:宋玮

装帧设计:玉晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印刷:北京云浩印刷有限责任公司  
装订:三河市瞰发装订厂  
787mm×1092mm 1/16 印张30½ 字数830千字 2017年9月北京第1版第1次印刷



购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:198.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

尽管石油炼制工业已经有 100 多年的历史，但是还未能真正实现每一滴油的高价值应用。而石油加工的本质是在热、催化剂和/或氢的作用下，利用分子自身和分子之间的化学反应，实现低价值分子向高价值分子转化的过程，因此，要实现炼油技术跨越式进步，必须从分子水平上认识石油，从分子水平上加工石油，从分子水平上使用石油。尽管目前石油炼制过程分子管理或分子炼油的重要性在业界已形成广泛共识，但是，对石油炼制过程分子管理或分子炼油的内涵以及对石油加工原料和产品的认识还处在初级阶段。本书希望通过分析各种原料的分子组成特点，以及原料分子在不同加工条件下的转化规律，为实现分子水平的石油炼制，真正实现炼油业的跨越式进步做出一定的贡献。

本书主要探讨石油分子组成及其炼制行为。所谓分子组成是指利用先进的分析仪器得到的石油的单体烃、按碳数或沸点分布的烃族组成等分子水平的信息。全书共分六章。第一章主要介绍分子水平石油表征技术，包括高分辨质谱分析技术以及核磁共振技术，另外介绍了烃指纹技术在石油炼制过程中的应用，并讨论了石油分子组成计算机模拟方法的研究进展；第二章对催化裂化过程中的原料和产品的分子组成进行了归纳总结，另外，探讨了催化裂化反应中烃类、非烃类化合物的转化规律以及原料的分子组成对多产乙烯、丙烯、丁烯、苯、甲苯、二甲苯等有机化工原料的影响；第三章从分子层面对汽油、柴油加氢处理、原料改质以及加氢裂化中的化学问题进行了分析；第四章介绍了各种工艺过程原料的分子组成对加工过程的影响，包括延迟焦化以及催化重整工艺，还探讨了不同形态氮化合物在各种工艺过程中的转化规律；第五章重点讨论了汽油、喷气燃料、润滑油基础油的分子组成对其使用性能的影响以及添加剂在改善产品性能方面的作用；第六章除涉及催化剂组成对各种石油烃和非烃化合物转化的影响外，还讨论了石油加工过程中焦炭形成的原因、类型及抑制措施。石油加工中氢的类型、来源、溶解及传递规律，沥青质的相行为也在这一章中进行了讨论。

尽管编者在本书的编写过程中倾注了大量时间和精力，但是由于编者学识有限，加上组织编写工作基本上是在工作之余完成，书中一定存在很多不足之处，希望各位同仁和读者多加指正。

借本书出版之际，感谢编者所在的单位中国石化石油化工科学研究院对出版工作的支持。

编 者

2017 年 2 月于北京

# 目 录

## 第一章 分子水平石油表征技术

不同原油分子组成的高分辨质谱分析及对原油炼制性能的影响 .....	时圣洁	田松柏	(002)
生物标志物在石油领域的应用进展 .....	陈 菲	田松柏	刘相李 (021)
原油及石油产品中的金刚烷化合物 .....	陈 菲	刘颖荣	田松柏 (038)
不同离子化方式对石油质谱分析结果的影响 .....	严美佳	田松柏	武传朋 (044)
现代模式识别方法在质谱分析中的应用和研究进展 .....	任小甜	田松柏	褚小立 (053)
NMR 在重油结构组成分析中的应用 .....	杨丽庆	田松柏	黄少凯 (059)
石油分子组成计算机模拟方法的研究进展及特点比较 .....	任小甜	田松柏	(078)

## 第二章 催化裂化

减压馏分的分子组成对催化裂化产品产率和性质的影响 .....	马文明	(088)
催化裂化反应中非烃化合物对烃类化合物转化的影响 .....	樊文龙	(100)
催化裂化原料硫的分子组成及转化规律 .....	王洪旭	田松柏 (108)
原料分子组成对 FCC 汽油、液化气中异构烷烃分布的影响 .....	蒋婧婕	(116)
C <sub>4</sub> 烯烃催化裂解生产丙烯的反应化学 .....	徐艳飞 朱根权	田松柏 谢朝钢 (128)
催化裂化反应化学与原料分子组成对多产丙烯的影响 .....	蓝 天	田松柏 崔维敏 (138)
催化柴油馏分的组成及其改质方法 .....	沙 昊	(150)
减少 CO <sub>2</sub> 排放的催化裂化技术 .....	陈珊珊	(158)
不同催化裂化催化剂对三烯、三苯等化工原料收率的影响 .....	武传朋	田松柏 (167)

## 第三章 催化加氢

蜡油分子组成对蜡油深度加氢脱硫的影响 .....	刘 畅	(178)
渣油分子组成对渣油加氢产品产率和性质的影响 .....	丁 璟	(190)
加氢裂化过程中烃类转化规律的研究进展 .....	陈 菲	田松柏 (204)
LCO 加氢裂化生产高辛烷值汽油/BTX 工艺概述 .....	许梅梅	(215)
加氢裂化尾油分子组成对裂解产物种类和收率的影响 .....	顾 畅	(225)
加氢裂化反应条件对喷气燃料分子组成的影响 .....	严张艳	田松柏 (241)
氮化物类型对柴油加氢脱硫的影响 .....	杨建建	(249)
Co-Mo 催化剂芳烃饱和活性的影响因素 .....	陈 硕	(259)
环烷烃在贵金属催化剂上选择性开环反应的研究进展 .....	王 振 郑仁垟	夏国富 (271)

## 第四章 其他工艺

原料油分子组成对加工性能的影响 .....	王小伟 龙 军	田松柏 (280)
不同催化重整原料分子组成及对催化重整过程的影响 .....	李婷婷	(288)
不同形态含氮化合物在各种工艺物流中的分布规律 .....	赖婷婷	田松柏 (296)
延迟焦化分子尺度动力学模型的研究进展 .....	任小甜	(306)

## 第五章 石油产品

各种汽油调和组分物性和分子组成比较 .....	高 娜	(316)
喷气燃料分子组成对其使用性能的影响 .....	闫 瑞 陶志平 田松柏	(335)
喷气燃料中非烃组分和抗静电添加剂对燃料相关性能的影响 ..	吴晓颖 田松柏 吴明清	(353)
基础油分子组成对其氧化安定性的影响 .....	陆 交 田松柏	段庆华 (359)
基础油分子组成对润滑脂性能的影响 .....	王伟军 孙洪伟	田松柏 (365)
基础油中不同烃类分子的生物降解性 .....	王伟军 陈佳琪 孙洪伟	何懿峰 (385)
原料分子组成对针状焦质量的影响 .....		韩乔昆 (392)
汽柴油清净剂单剂的发展 .....	成 欣 黄作鑫 张建荣	段庆华 (399)
摩擦改进剂的现状与发展 .....		胡志红 (413)

## 第六章 基础研究

分子筛催化剂组成对烃类转化的催化作用 .....	梅俊俊	(420)
石油分子反应动力学直径与分子筛的择形催化相关性研究进展 .....	武 杰	(427)
石油加工中氢的类型、来源、溶解、传递和反应规律探讨 .....	林建飞	(439)
不同分子结构石油酸的腐蚀性能研究 .....	纪 刚	(450)
沥青质聚集体模型及分子间相互作用研究		
进展 .....	蔡新恒 龙 军 田松柏 任 强 刘泽龙	(459)
沥青质的溶解特性及组成研究进展 .....	沈明欢 李本高 田松柏 汪燮卿	(472)

第一章 分子水平  
石油表征技术

# 不同原油分子组成的高分辨质谱分析及对原油炼制性能的影响

时圣洁 田松柏

(中国石化石油化工科学研究院)

**【摘要】** 综述了傅里叶变换离子回旋共振质谱法 (FT-ICR MS) 在原油分子组成表征中的应用, 并比较了不同原油烃类、非烃类化合物的分子组成, 初步探讨了分子组成信息对石油炼制的影

**【关键词】** 原油; 分子组成; FT-ICR MS; 石油炼制

## 1 前言

近年来, 随着石油炼制工业的发展以及环保法规对于油品质量的要求越来越严, 原油分子组成的研究逐渐成为石油分析领域的热点。测定原油分子组成是为了定性和定量原油中种类繁多的烃类和非烃类化合物, 进而研究原油中各种类型化合物的组成与含量信息及其与石油炼制的关系。最终, 使炼油工业以最高效、最经济的方法生产出更加清洁高效的石油产品。近年来, 关于石油组成研究领域出现了石油组学 (Petroleomics) 新方法, 即通过一些相关表征手段来研究原油分子水平组成信息, 同时将原油分子水平信息应用于研究原油分子组成与物性以及炼制性能的关系领域<sup>[1]</sup>。在这方面, 高分辨质谱分析仪器发挥了重要作用。

傅里叶变换离子回旋共振质谱仪 (FT-ICR MS) 是一种可以在分子水平上表征原油的高分辨质谱仪。采用 FT-ICR MS 可以获取原油中各种元素及其同位素所组成的化合物的精确组成<sup>[2]</sup>。由于原油组成极其复杂, 即使高分辨质谱也只能将原油按照元素组成划分为不同的类。目前, FT-ICR MS 能给出组、类、碳数分布三个方面的信息, 即按照原子类型和数量将化合物划分为不同的类; 按照环加双键数 (DBE 值) 将化合物划分为不同的组。根据化合物中含有的亚甲基的数量的不同, 可以得到碳数分布信息。本文总结了近期原油各种烃类、非烃类

化合物分子组成表征的成果, 也对这些分子组成的数据在石油炼制中的应用进行了很粗浅的探讨。

## 2 原油中的非烃类化合物

### 2.1 原油中的含硫化合物

原油中的含硫化合物在原油的杂原子化合物中所占比例最高。传统的质谱仪器, 如 GC-MS 能够分辨出一些分子量较小且能够挥发的化合物, 如芳烃和饱和烃; 而对于大分子的含硫化合物则很难进行分辨。为了解决这个问题, 目前主要通过甲基衍生化法<sup>[3~5]</sup>结合高分辨质谱技术 ESI FT-ICR MS 分析原油中含硫化合物的分子组成。

卢鸿等<sup>[3]</sup>采用 ESI FT-ICR MS 和甲基衍生化法从杂原子类型、DBE 值、碳原子数等方面对中国晋县凹陷和江汉盆地高硫原油进行分子水平的测定。分析结果显示, 原油中的含硫化合物的类型有  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 、OS、 $OS_2$ 、 $O_2S$ 、 $O_2S_2$ 、NS、NOS 等。含硫化合物的碳数分布范围在  $C_{10} \sim C_{60}$  之间, 集中分布在  $C_{15} \sim C_{35}$  之间, DBE 值分布在 0~20 之间, 如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 晋县凹陷原油中存在较多 DBE 值较高的含硫化合物, 对应的含硫化合物主要是苯并噻吩类和二苯并噻吩类。因此晋县凹陷原油主要是由苯环和噻吩环结合到不同碳原子数的有机含硫化合物中形成的, 从而使 DBE 分布范围较宽, 集中



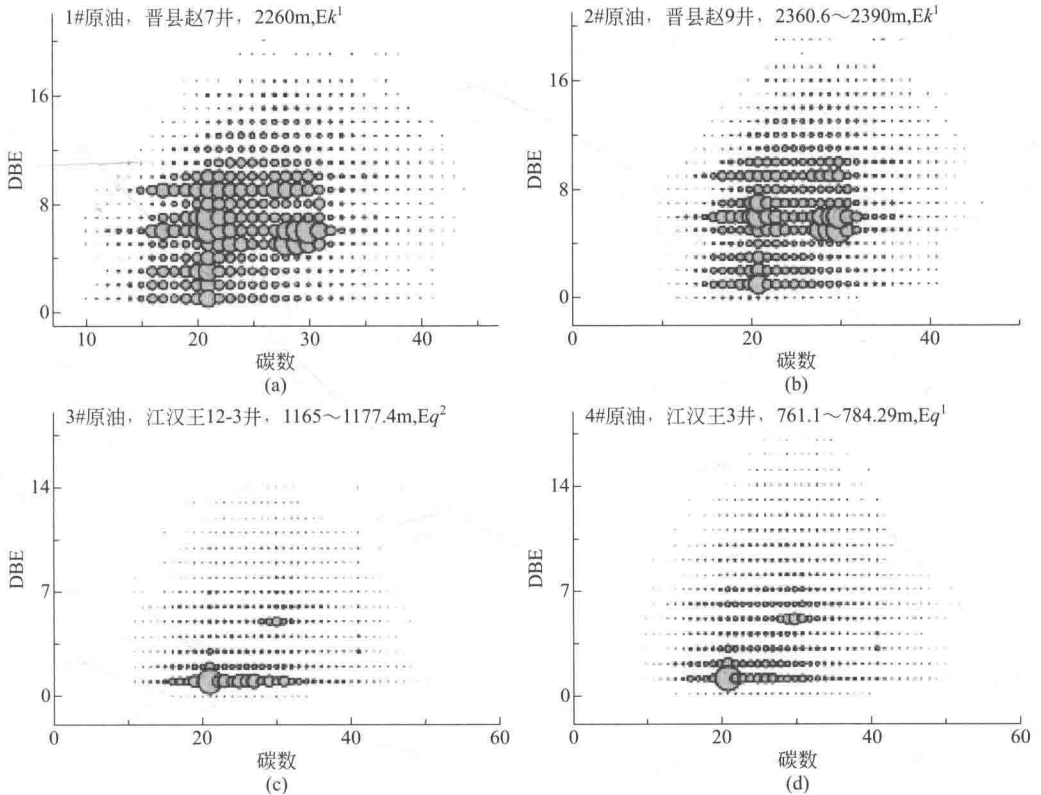
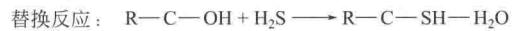


图1 原油  $S_1$  类有机硫化物缩合度及碳数分布对比

分布在1~10之间,有些达到20以上;江汉原油中含硫化合物主要是DBE=1系列,说明该原油中含硫化合物以硫醚类为主。其中,主要是单环硫醚类。晋县凹陷原油中含硫化合物的碳数集中分布在  $C_{19} \sim C_{22}$  和  $C_{26} \sim C_{30}$  之间,对应的含硫化合物分别是断链甾烷和规则甾烷类化合物。江汉盆地原油含硫化合物的碳数分布主要在  $C_{20} \sim C_{21}$  之间,相对丰度最高的含硫化合物是  $C_{21}H_{43}S_1$ ,  $C_{21}$  类对应的化合物主要是植醇、植烷类。根据表征结果探讨了产生有机硫分布差异的原因,认为无机硫进入有机质中有四种化学反应机制:替换反应、加成反应、复硫化物反应、硫酸盐同化(见图2)。

根据上述四种反应机制,江汉盆地原油中含硫化合物主要含有单环硫醚,说明该原油主要按照前两种反应机制进行反应;晋县凹陷原油中含有含硫甾烷、DBE=1~3的硫醚类化合物、苯并噻吩类等,说明该原油

同时具有上述四种反应机制。



硫酸盐同化:

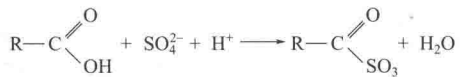


图2 无机硫进入有机质中的化学反应机制

除了上述方法,还可以将原油切割成饱和和分、芳香分、胶质、沥青质四组分(SARA)后再进行研究。Liu等<sup>[4]</sup>采用ESI FT-ICR MS结合甲基衍生化法表征了委内瑞拉原油及其SARA馏分中含硫化合物的分子组成。原油中鉴定出  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 、 $O_1S_1$ 、 $O_1S_2$ 、 $O_2S_1$ 、 $N_1S_1$  等多种类型的硫化物。如图3所示,委内瑞拉原油中  $S_1$  类化合物DBE值在1~19之间,最高丰

度在  $DBE=6$ ，对应化合物结构为苯并噻吩环加烷基侧链和苯同系物双环硫化物；碳数在 11~55 之间，集中在 2~12 和 20~35 之间。饱和分  $S_1$  类化合物  $DBE$  值集中在 2~6 之间，碳数集中在 20~35，对应于低芳香度环状硫化物且相对丰度高于原油。芳香分  $S_1$  类化合物  $DBE$  值集中在  $DBE>5$ ，表明富含噻吩类硫化物。胶质中  $S_1$  类化合物  $DBE$  值呈双峰趋势，其中一个  $DBE$  值在 14~22 之间，碳数范围为 2~38，表明高芳香度的化合物通过蒸馏进入胶质馏分中；另

一个  $DBE$  值在 2~12 之间，这些化合物主要是硫化物和噻吩类，而根据硫化物和噻吩的溶解度和极性，其应该分布在饱和分和芳香分中，所以这些化合物可能是从四组分中迁移过来的。其中  $DBE$  值在 20~22 之间的化合物在原油中未检测到，这表明四组分蒸馏使芳香  $S_1$  类化合物富集到胶质中，而原油中浓度较低，未检测到。沥青质馏分的  $DBE$  值和碳数分布与原油类似。由于  $S_1$  类在沥青质中占总含硫化合物的比例很小，所以猜测可能是一些可溶质发生共沉淀析出。

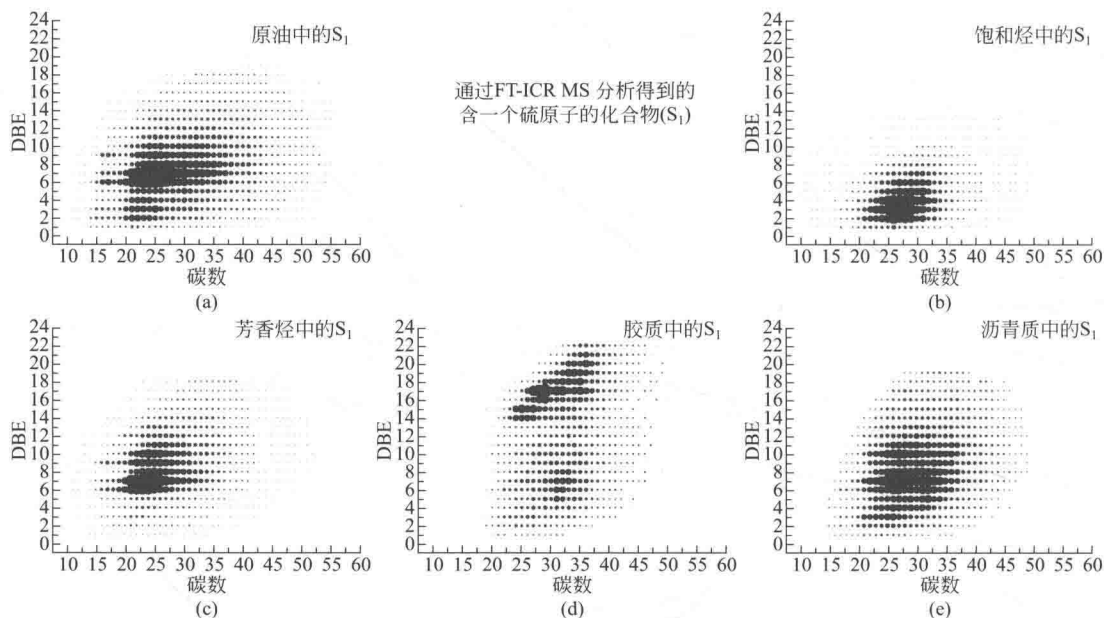


图 3 委内瑞拉原油及其四组分中  $S_1$  类化合物  $DBE$  值与碳数分布图

Cho 等<sup>[5]</sup>采用 FT-ICR MS 测定了阿拉伯重质原油含硫化合物的组成信息。 $S_1$  类化合物在饱和分中的  $DBE$  值在 0~18 之间，沥青质  $DBE$  值在 24~40 之间。这说明饱和分中主要含有较多的低  $DBE$  值的饱和烃组分，沥青质中含有较多高  $DBE$  值的多环芳烃化合物，如图 4 所示。图 4 (a) 中，饱和分  $DBE=12$  时对应的碳数范围为 30~90，对应的  $S_1$  类化合物很可能含有烷基侧链，烷基侧链的长度 < 60 个碳原子。芳香分中  $DBE=12$  时对应的碳数范围为 20~70，含有  $S_1$  类化合物的烷基侧链的长度 <

50 个碳原子。胶质中化合物的结构与芳香分类似，烷基侧链的长度在 30 个碳原子左右。沥青质中  $DBE=25$  对应的碳数范围为 40~60，对应的  $S_1$  类化合物的烷基侧链长度在 20 个碳原子左右。因此得出，馏分中烷基侧链长度的大小顺序为：饱和分 > 芳香分 > 胶质 > 沥青质。由图 5 可知，饱和分化合物中含有很多环烷环。芳香分和沥青质中含有很多芳香环，二者的区别在于芳香分中芳香环是按照线型连接在化合物上，而沥青质不具有此特点。

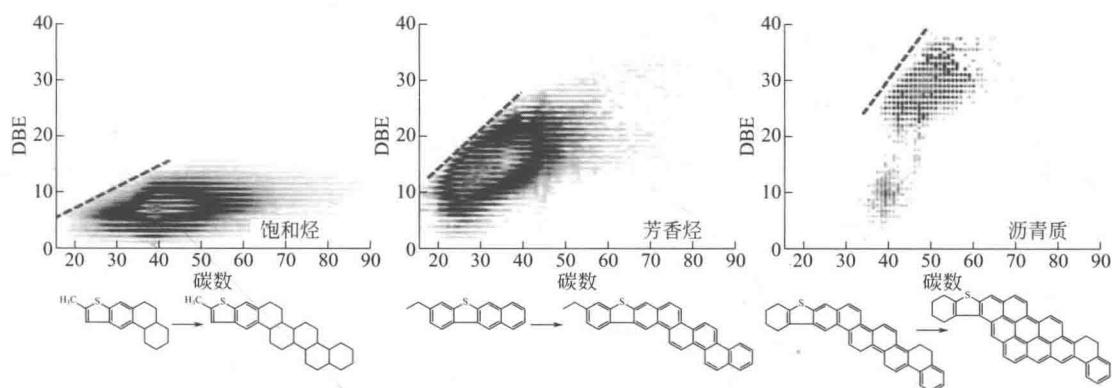


图4 阿拉伯原油不同馏分  $S_1$  类化合物的 DBE 和碳数分布图

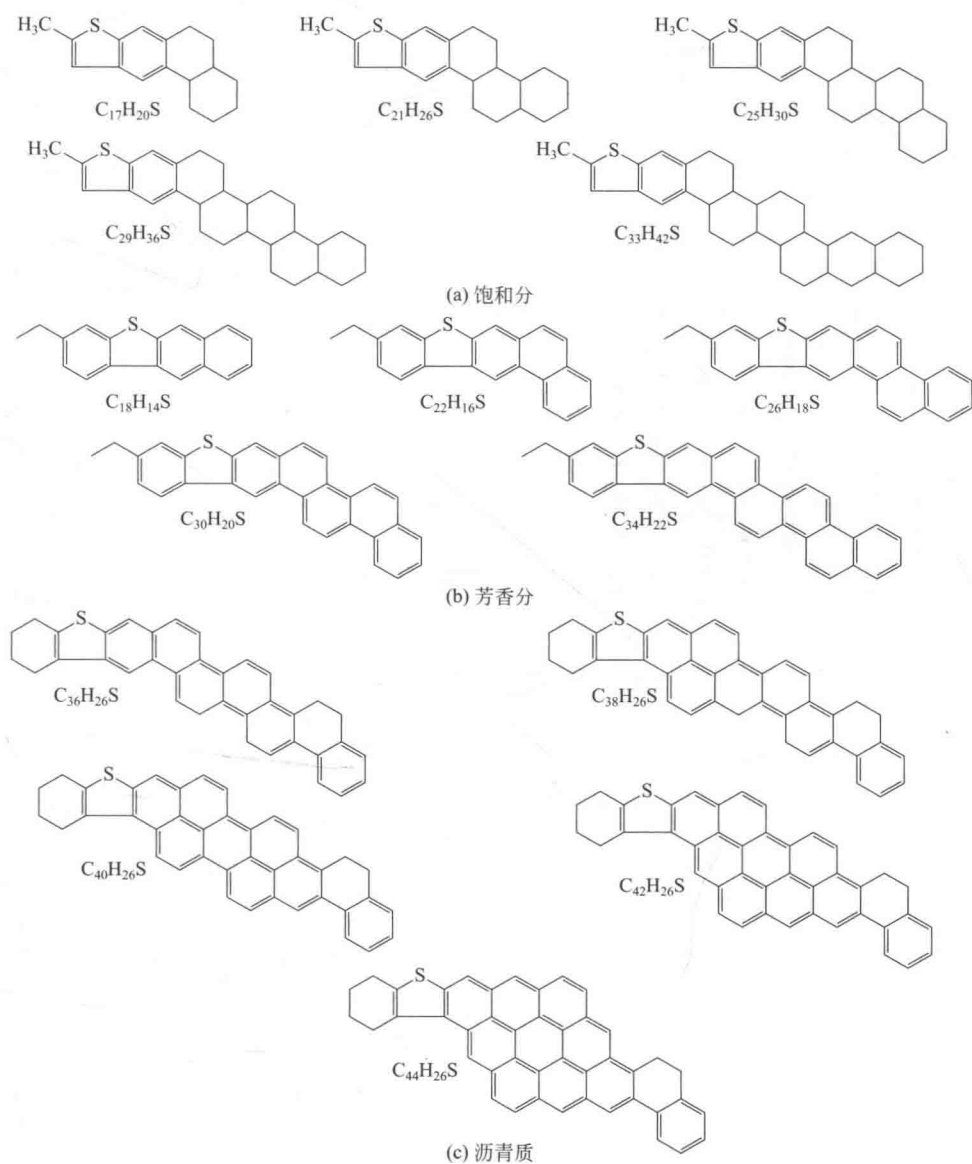


图5 阿拉伯原油不同馏分  $S_1$  类化合物的分子模型

## 2.2 原油中的含氮化合物

石油中含有的碱性氮化物的量很低,分离富集过程费时又费力。ESI FT-ICR MS 技术成功解决了这个问题,该技术可以对原油直接进样,并且可以选择性地电离原油中微量的碱性氮化物。

胡秋玲等<sup>[6]</sup>采用 ESI FT-ICR MS 方法分析了三种原油中碱性氮化物的组成信息。鉴定出碱性含氮化合物的类型主要有  $N_1$ 、 $N_2$ 、NO、NS、 $NO_2$ 、 $NO_3$  等,其中主要是  $N_1$  类化合物。碱性含氮化合物碳数分布范围为 15~70。作者对比了三种产地原油中碱性氮化物的组成差异。原油 1 中含量最高的是  $N_1$  类化合物;NO 和  $NO_2$  类次之;此外还有少量 NOS、 $NO_3$ 、NS、 $N_2$  类化合物。原油 2 和原油 3 中  $N_1$  类化合物略少于原油 1,NS 和 NSO 类化合物与原油 1 相

比逐渐升高。结合表 1 可知,NS 和 NSO 类碱性含氮化合物的含量随着原油中硫含量的增加而逐渐增加。以  $N_1$  类化合物为例,如图 6 所示,Z 值主要集中在 -9~-25 之间,主要是 2~5 个芳环的碱性氮。对比三种原油可知,原油 1 的 Z 值集中在 -5~-15 之间,为低缩合度的喹啉类和吡啶类碱性含氮化合物,而原油 2 和原油 3 的 Z 值集中在 -17~-51 之间,为高缩合度的碱性含氮化合物。

表 1 三种原油的主要性质

原油	S/%	N/%	馏分 (>350℃) /%	馏分 (>540℃) /%	密度(20℃) /( $g/cm^3$ )
1	0.11	0.20	69.94	38.91	0.8630
2	0.51	0.24	52.05	21.53	0.8751
3	3.7	0.21	71.99	45.88	0.9388

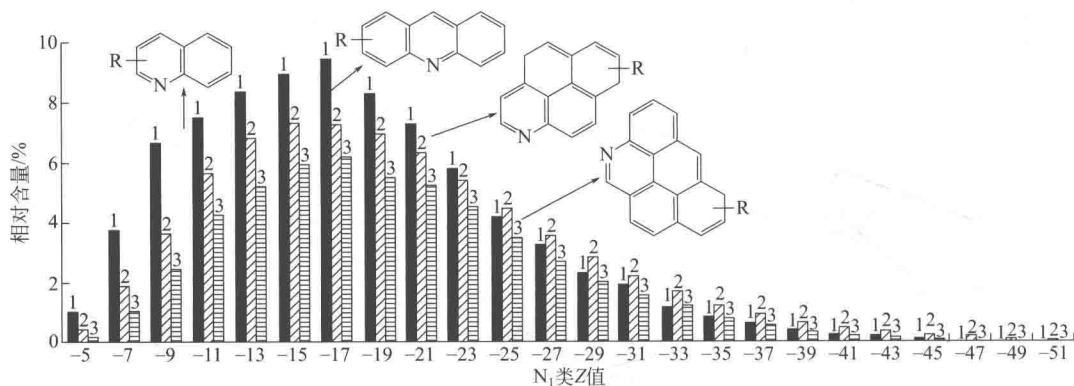


图 6 三种原油  $N_1$  类碱性氮化物同系物含量分布图

为了详细研究含氮化合物在原油中的组成和分布信息,通常将原油切割成不同沸点范围的馏分,然后测定含氮化合物在原油及其馏分中的组成和分布情况。Shi 等<sup>[7]</sup>采用 ESI FT-ICR MS 测定了辽河原油及其 SARA 和中性氮馏分的组成信息。鉴定出杂原子类型有  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$ 、 $N_1O_3$ 、 $N_1O_4$ 、 $O_1$ 、 $O_2$  等。原油中的中性氮和酸性杂原子化合物碳原子数在 15~55 之间,相应的 DBE 值在 1~27 之间。饱和和中未鉴定出杂原子分子,芳香分中含有高分子量、低 DBE 值的  $N_1$  和  $N_1O_x$  类化合

物。胶质和沥青质中含有高芳香性和酸性的含氮和含氧化合物,且分子量低于芳香分中杂原子的分子量。胶质和沥青质中  $N_1$ 、 $N_1O_1$  和  $O_1$  类化合物分布类型类似中性氮馏分的质谱图,与原油及其 SARA 馏分的质谱图不同,中性氮馏分中含有大量的  $N_1$  和  $N_1O_1$  类化合物。如图 7 所示,原油中  $N_1$  类化合物 DBE 值在 6~24 之间,碳数范围为 15~55。 $N_1$  类化合物最高相对丰度对应的 DBE 值为 9、12、15 和 18,分别对应的物质为咪唑类化合物、苯并咪唑类化合物、二苯并咪唑类化合物、苯并萘咪唑类化合物。

$N_1$  类化合物在原油及其馏分中的分布差别很大, 芳香分中  $N_1$  类化合物相对丰度最大值对应的 DBE 值为 9, 碳数分布为 32, 表明芳香分中  $N_1$  类化合物具有相对较低的芳香度以及较长或者多个烷基侧链, 对应的物质可

能是烷基吡啶类化合物。最高相对丰度在 DBE=15、碳数为 22 的  $N_1$  类化合物对应的物质为  $C_2$ -二苯并吡啶类化合物。胶质和沥青质中  $N_1$  类化合物的 DBE 值和碳数分布类似, 都具有较高的 DBE 值和较低的碳原子数。

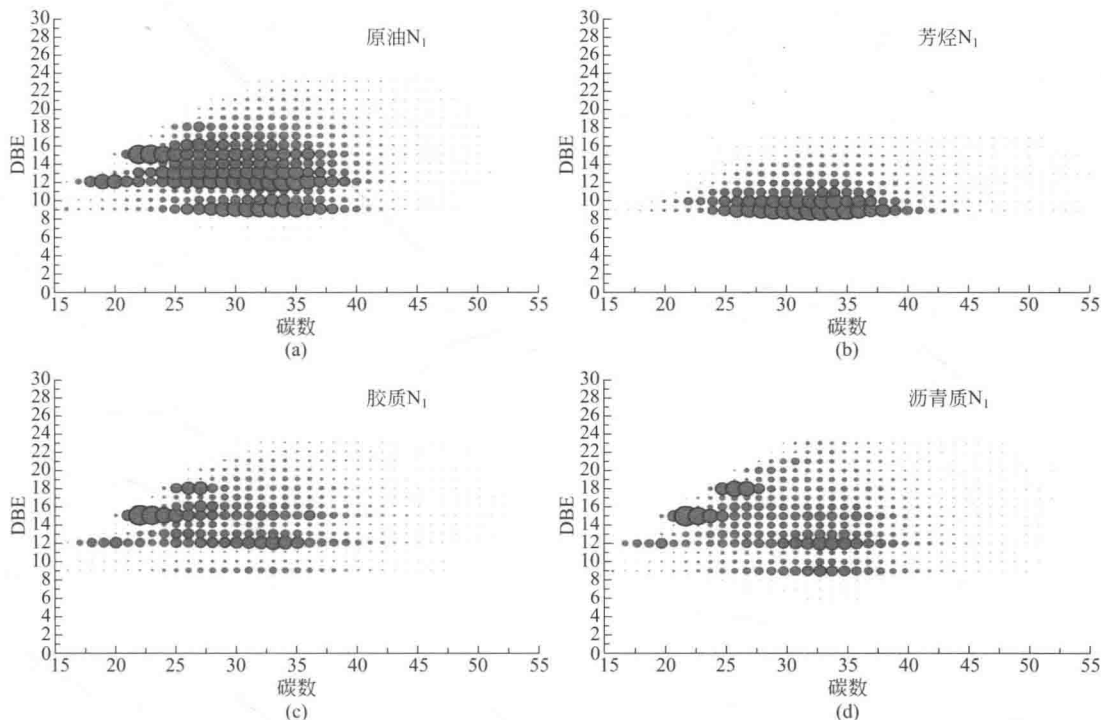


图 7 辽河原油及其馏分中  $N_1$  类化合物的 DBE 值与碳数分布

Shi 等<sup>[8]</sup>将来自渤海的原油切割成不同沸点的馏分, 通过 ESI FT-ICR MS 鉴定出杂原子类型有  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$ 、 $O_1$  和  $O_2$ 。 $N_1$  类化合物在  $<300^\circ\text{C}$  的馏分中未检测到,  $300\sim 320^\circ\text{C}$  馏分中主要是甲基吡啶类化合物和二甲基吡啶类化合物,  $350\sim 460^\circ\text{C}$  馏分中主要是苯并吡啶类化合物,  $>450^\circ\text{C}$  主要是二苯并吡啶类化合物, 高芳香度的  $N_1$  类物质出现在  $>500^\circ\text{C}$  的馏分中。 $530\sim 540^\circ\text{C}$  馏分中  $N_1$  类化合物相对丰度集中在 9~15 之间, 这些物质可能是苯并吡啶类化合物、二苯并吡啶类化合物。 $N_1$  类化合物相对丰度集中在 DBE 值为 9、12、15、18。DBE=9 对应的化合物可能是吡啶类化合物; DBE=12 对应的化合物可能是苯并吡啶; DBE=15 对应的化合物可能为二苯

并吡啶; DBE=18 对应的化合物为苯并萘吡啶类化合物。从图 8 还可以看出, DBE 值与碳数成反比关系, 表明高 DBE 值和低碳数的化合物与低 DBE 值和高碳数的化合物具有相近的沸点。

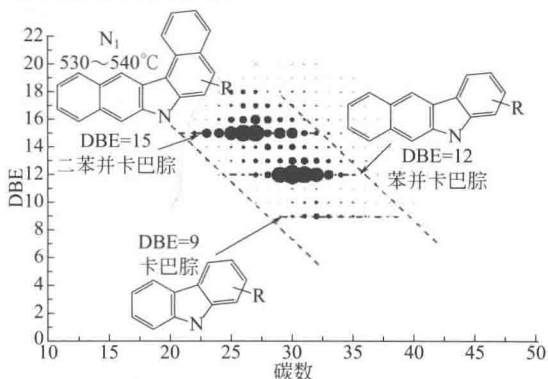


图 8  $530\sim 540^\circ\text{C}$  馏分中  $N_1$  类化合物的 DBE 值和碳数分布

### 2.3 原油中的含氧化合物

原油中的含氧化合物类型主要有醇、酚、醛、酮、有机酸类和酯类等，其中以酸性含氧化合物为主<sup>[9,10]</sup>。目前，原油中含氧化合物的主要分析方法有红外光谱法(IR)、质谱法(MS)和核磁共振法(NMR)。

耿层层等<sup>[11]</sup>采用ESI FT-ICR MS结合GC-MS技术分析了龙口页岩油中含氧化合物的组成信息。FT-ICR MS鉴定出的化合物类型主要有 $O_1$ 、 $O_2$ 、 $N_1O_2$ 、 $N_2$ 、 $N_1O_1$ 、 $O_3$ 类化合物(如图9、图10所示)。在所有的类型中含量最高的是 $O_1$ 和 $O_2$ 类含氧化合物,根据DBE值范围可以断定其饱和程度较高(如图9所示)。

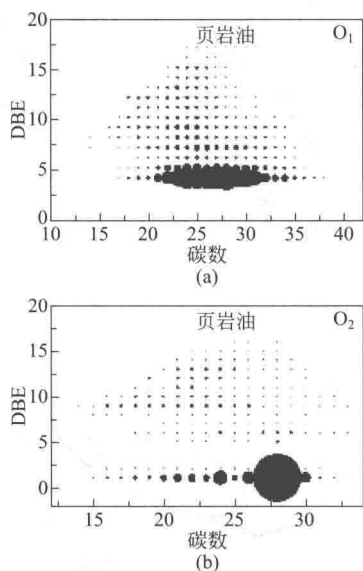


图9 龙口页岩油中 $O_1$ 、 $O_2$ 类化合物DBE与碳数分布

以含量最高的 $O_1$ 和 $O_2$ 类化合物为例,图9表明龙口页岩油中 $O_1$ 类化合物DBE值集中在4~16之间,以DBE=4、5为主,说明 $O_1$ 类化合物主要是苯酚系列和茛满类系列。 $O_2$ 类化合物DBE集中在1~16之间,对应的碳数范围为14~33。DBE=1时,相对丰度最高,与之对应的化合物可能为酯类和酸类化合物。龙口页岩油中酸性组分主要为茛满类、苯酚类、萘酚、菲酚、芴酚、联苯酚及其衍生物和少量的脂肪酸。

中性组分主要是脂肪酮,对应的碳数范围为9~32。其中,烷酮含量相对较高,对应的碳数范围在18~25之间。中性组分中还含有少量极性较强的酯类化合物。

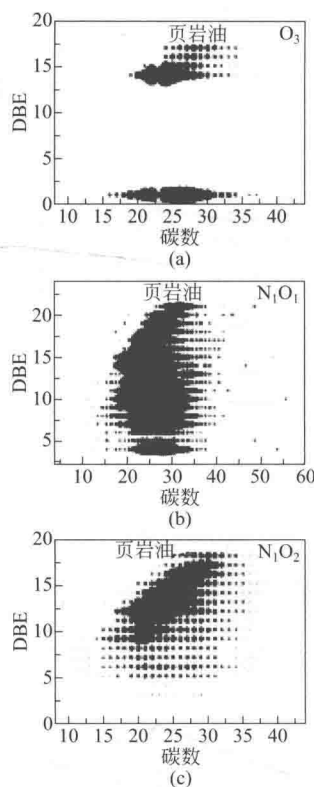


图10 龙口页岩油中 $O_3$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$ 类化合物DBE及碳数分布图

原油中的含氧化合物主要以酸性化合物形式存在,酸性化合物中约90%为环烷酸<sup>[9]</sup>。环烷酸是原油含氧化合物中一类具有特殊结构的化合物,在原油中的分布存在一定规律。张兆丽等<sup>[12]</sup>采用GC/MS结合IR分析了孤岛原油中的环烷酸分子组成。研究发现,脂肪酸含量小于环烷酸,单环环烷酸中碳数为11、18、23的化合物含量较高。二环和三环环烷酸的含量明显低于单环环烷酸,三环以上环烷酸含量更低。

Hsu等<sup>[13]</sup>分析了原油中环烷酸的分子组成。分析结果显示,原油中的环烷酸以一、二、三环环烷酸为主。其中,含量最高的是二环环烷酸,含有烷基侧链以及较多环数的环烷酸含量较低。几种不同Z值的典型环烷酸结构如图11所示。

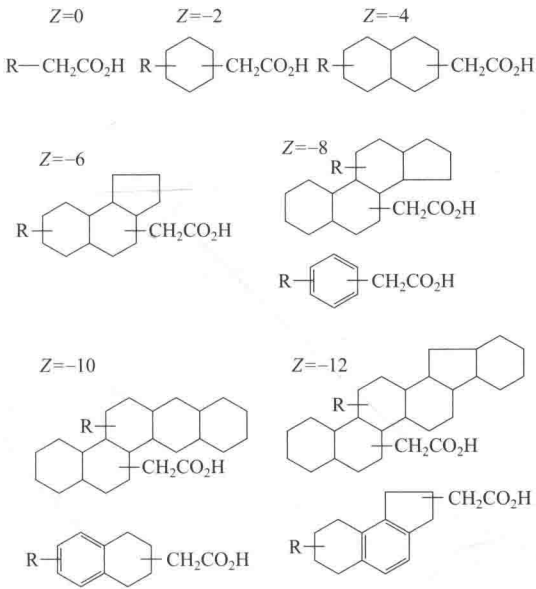


图 11 几种不同 Z 值的典型环烷酸结构

任晓光等<sup>[14]</sup>分析了苏丹 Fula-North-3B 原油中环烷酸的分子组成。分析结果显示,苏丹原油中主要含有一至五环环烷酸,其中一至三环环烷酸主要分布在沸点 < 350℃ 馏分中。三环以上环烷酸含量较少,主要分布在沸点 > 350℃ 馏分中。该产地原油主要是含有一个羧基的一元酸,且环烷酸分子中非羧基部分基本不含不饱和键和苯环结构。在环烷酸分子中,羧基主要是通过含有一至五个亚甲基的直链连接到环烷环上,如图 12 所示。高沸点馏分与低沸点馏分中环烷酸的差别在于环烷环数更多,酸值更大。

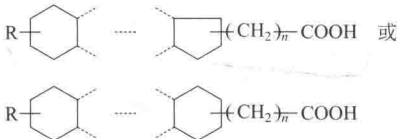


图 12 苏丹高酸值原油中环烷酸可能的结构 ( $n < 5$ )

胡科等<sup>[15]</sup>采用 ESI FT-ICR MS 结合 IR 分析了苏丹高酸值原油环烷酸的分子组成。分析结果表明,苏丹原油中的环烷酸以一至三环环烷酸为主,碳数在 26~34 的二环环烷酸含量最高(见图 13)。鉴定出的化合物类型有  $O_1$ 、 $O_2$ 、 $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$  等,其中  $O_2$  和  $N_1$  相对丰度最高, $N_1O_2$ 、 $O_1$  类化合物次之。以  $O_2$  类化合物

为例,分析其 DBE 值与碳数分布,如图 14 所示。DBE=1 时,相对丰度较低,说明原油中脂肪酸含量较少。DBE 值在 2~4 之间时,相对丰度随着碳数增加先增加后减小。碳数为 29 时,相对丰度值达到最大。DBE 值 > 4 时,相对丰度值随着 DBE 值增加逐渐减少至消失。结合质谱分析结果,推测二环环烷酸可能的两种分子结构,如图 15 所示,与图 12 给出的分子结构一致。

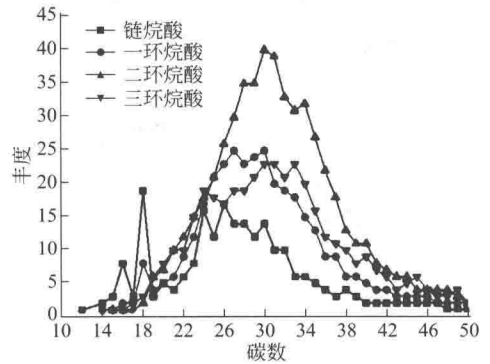


图 13 苏丹高酸值原油环烷酸碳数分布

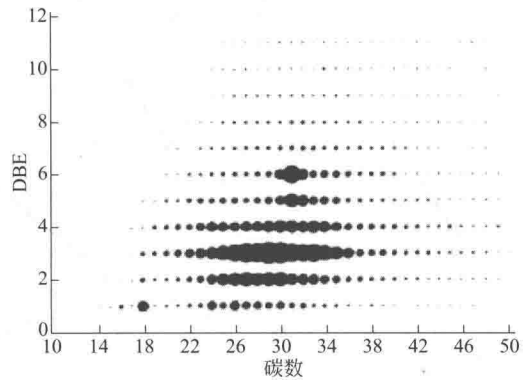


图 14 苏丹原油环烷酸  $O_2$  杂原子点状分布

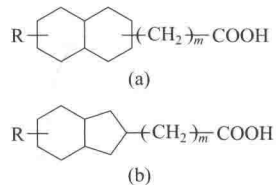


图 15 苏丹高酸值原油二环环烷酸可能的结构形式

徐涛等<sup>[16]</sup>分析了阿尔巴克拉高酸原油中石油酸的分子组成。鉴定出化合物类型有  $O_2$ 、 $O_1$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_2O_1$  等,其中  $O_2$  类化

合物含量最高，O<sub>1</sub> 类化合物的含量仅次于 O<sub>2</sub> 类。O<sub>2</sub> 类石油酸对应的 DBE 值在 1~19 之间，集中分布在 2~4 之间。碳数范围为 10~54，碳数集中在 25~30 之间，如图 16 所示。鉴定出原油石油酸主要是环烷酸类化合物，其中羧基主要是通过含有一至五个亚甲基的直链连接到环烷环上（见图 17），与图 15 给出的分子式一致。实验还发现，随着馏分（沥青质除外）沸点的升高，原油各窄馏分酸值升高。石油酸在温度过高时还会分解脱羧，导致含量降低。

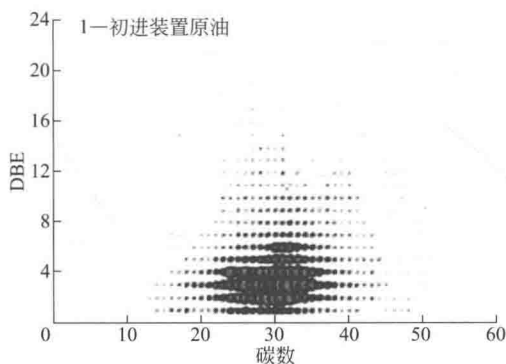


图 16 阿尔巴克拉原油 O<sub>2</sub> 杂原子点状分布

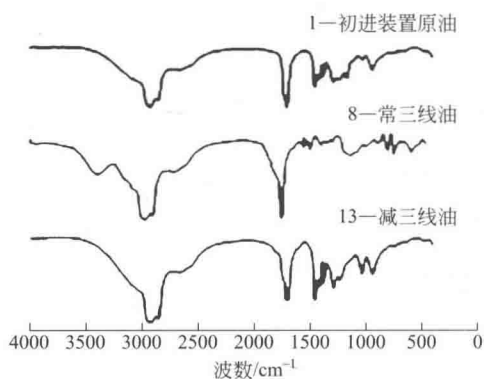


图 17 样品 1、8、13 号的石油酸红外光谱图

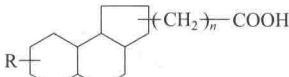
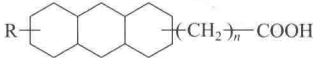
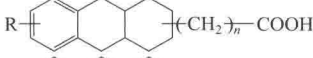
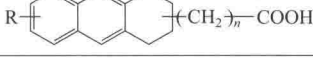
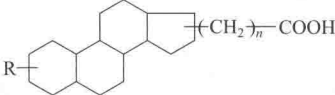
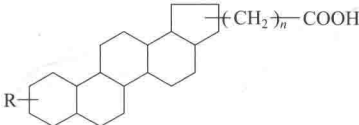
张振等<sup>[17]</sup>分析了渤海 PL19-3 原油环烷酸的分子结构组成。分析结果显示，渤海原油中的环烷酸的环数主要在一至五环之间。其中，一至三环环烷酸含量较高，三环以上环烷酸含量较低。含有不饱和键以及苯环结构的环烷酸含量较低。在高沸点馏分中，环烷酸环数增多，酸值增大，分子式更加复杂。实验发现，原油不同馏分中环烷酸非酸性基团部分与原油中烃类化合物的组成相近，其可能的分子结构如表 2 所示。

表 2 渤海原油环烷酸可能的分子结构

结构类型	分子式	结构式	最小碳原子数	最小分子量
脂肪酸	$C_n H_{2n} O_2$	$CH_3-(CH_2)_n-COOH$	10	72
一环酸	$C_n H_{2n-2} O_2$	$R-\text{环戊烷}-(CH_2)_n-COOH$	7	128
	$C_n H_{2n-1} COOH$	$R-\text{环己烷}-(CH_2)_n-COOH$		
	$C_n H_{2n-7} COOH$	$R-\text{苯环}-(CH_2)_n-COOH$		
二环酸	$C_n H_{2n-4} O_2$	$R-\text{双环戊烷}-(CH_2)_n-COOH$	11	182
	$C_n H_{2n-3} COOH$	$R-\text{双环己烷}-(CH_2)_n-COOH$		
	$C_n H_{2n+1} COOH$	$R-\text{萘环}-(CH_2)_n-COOH$		
	$C_n H_{2n-9} COOH$	$R-\text{萘并环}-(CH_2)_n-COOH$		



续表

结构类型	分子式	结构式	最小碳原子数	最小分子量
三环酸	$C_n H_{2n-6} O_2$		15	236
	$C_n H_{2n-5} COOH$			
	$C_n H_{2n-11} COOH$			
	$C_n H_{2n-13} COOH$			
四环酸	$C_n H_{2n-8} O_2$		19	290
五环酸	$C_n H_{2n-10} O_2$		23	344

马莉莉等<sup>[18]</sup>分析了克拉玛依九区重质原油环烷酸的分子结构信息。分析结果显示,该原油石油酸中甲基含量较高,支化度较高。该地区原油中的石油酸主要是环烷酸,其他类型的酸含量很少。环烷酸的环数主要在一至五环之间,一至三环环烷酸含量较高,三环以上环烷酸含量较少。研究发现,羧基主要是通过含有一至五个亚甲基的直链连接到环烷环上的,与图 12、图 15 给出的环烷酸的分子结构一致。克拉玛依九区重质原油环烷酸的结构模型与表 2 所示一致。

从上述文献中可以看出,原油中的含氧化合物中含量最高的化合物类型主要为  $O_1$ 、 $O_2$  类。原油中的环烷酸一般不含苯环和不饱和键。带有烷基侧链以及较多环数的环烷酸含量较低。原油中的石油酸以一至三环环烷酸为主,三环以上环烷酸含量较少。不同产地原油具有相同的环烷酸结构,即羧基通过含有一至五个亚甲基的直链连接到环烷环上。

#### 2.4 原油中的金属化合物

原油中的金属化合物与其他杂原子化合物相比含量更低,但微量的金属化合物就会对石油的炼制过程产生很大的影响。在所有的金属化合物中,含量相对较高的是 Ni 和

V。这两类金属化合物多以卟啉和非卟啉配合物形式存在。

卟啉是高分子量的大环化合物,分子四个顶角处各有一个吡咯分子,四个吡咯分子通过一个单键和一个双键连接而成的桥键围成一个环状结构,如图 18 所示。金属卟啉配合物是由金属提供空轨道,氮原子提供孤对电子形成配位键而形成的配位化合物<sup>[19]</sup>。卟吩是一种具有大  $\pi$  键的芳香性平面分子,它包含 18 个碳原子、18 个电子。至今,鉴定出的金属卟啉主要有三种类型:初卟啉(ETIO)、脱氧叶红初卟啉(DPEP)和玫红卟啉(RHODO)。

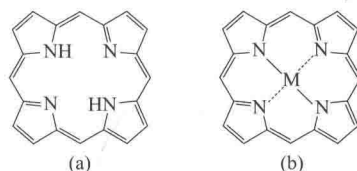


图 18 卟啉和金属卟啉的结构

高媛媛等<sup>[20]</sup>分析了委内瑞拉重油和仪长管输油渣油中的镍、钒卟啉化合物分子组成。分析结果显示,两种产地的镍、钒卟啉具有相同的卟啉类型,且各种类型卟啉的含量顺序一致。仪长渣油镍卟啉化合物中含量最高的是 ETIO 型卟啉, DPEP 型卟啉含量