

● 阙国和 主编

石油组成与 转化化学

中国石油大学出版社

石油组成与转化化学

阙国和 主编

中国石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

石油组成与转化化学/阙国和主编. —东营:中国石油
大学出版社,2008.5

ISBN 978-7-5636-2643-4

I. 石… II. 阙… III. ①石油组成 ②石油化学 IV. TE622
TE621

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 118985 号

书 名: 石油组成与转化化学
作 者: 阙国和

责任编辑: 刘 洋 (电话 0546—8392860)

出 版 者: 中国石油大学出版社 (山东 东营 邮编 257061)
网 址: <http://www.uppbook.com.cn>
电子信箱: shiyoujiaoyu@126.com
印 刷 者: 青岛星球印刷有限公司
发 行 者: 中国石油大学出版社 (电话 0546—8392791, 8392563)
开 本: 185×260 印张: 50.25 字数: 1218 千字
版 次: 2008 年 12 月第 1 版第 1 次印刷
定 价: 180.00 元

编委及撰稿人

主 编 阙国和

编委及撰稿人 (按姓氏笔画排列)

于道永	邓文安	王继乾	刘 东
李 传	朱根权	张龙力	张会成
柳云骐	战风涛	徐 海	程 健

前言

Foreword

石油的组成及各组分在石油加工中的转化规律是目前石油加工工艺中最重要的理论基础之一,它直接影响到新加工工艺的开发、加工路线的改进、产品质量的提高、新型催化剂的研制以及各加工工艺的优化组合等。随着原油的重质化、劣质化以及环保要求的日益严格,对现有加工工艺的改进和优化组合、新工艺的开发以及高品质石油产品的生产等均提出了更高的要求。在重质原油及劣质原油中含有相当数量对加工工艺及产品质量极为有害的重金属元素、含硫化合物、含氮化合物等化学组分,深入地研究这些组分在各种加工过程(例如催化裂化、加氢裂化及热转化)中的转化规律,对于加工工艺的改进和产品质量的提高以及满足严格的环保法规要求等均具有十分重要的作用。此外,研究石油的化学组成与其胶体性质的关系,不仅有利于改善重质油的加工过程,而且对石油的开采、储存和运输等也具有重要的指导意义。

本书主要阐述石油的烃类、非烃类组成及各组分在石油加工中的反应行为,包括石油中的烃类以及非烃类中的金属镍和钒、含氮化合物、含硫化合物等的存在形态及其在加氢裂化、催化裂化、热转化过程中的反应行为,渣油的化学组成与其胶体稳定性、流变性的关系,新型催化剂的制备及表征等。

本书的材料及大部分数据主要来自编者及编者所指导的博士研究生们多年来所从事的科学研究工作。在本书各个章节中提出了编者的一些新的观点,但这些并非定论,仅作为我们一家之言,有待于今后在本领域的进一步研究中得以验证、深化和完善。

石油组成与转化化学的内容十分宽广,本书仅对其中部分内容进行了较深入的阐述。我们热忱欢迎更多的学者从事这方面的研究工作,进一步充实和深化本领域的研究内容。

本书的编写凝结了各位编委和撰稿人多年来研究的成果。在本书编写过程中,王继乾博士和李传博士帮助做了大量的编辑和校对等工作,借此对他们的辛劳表示衷心感谢。

编者希望本书的出版能为从事石油化学、石油化工、石油开采及储运的工程技术人员、研究人员以及相关研究部门和高校相关专业的师生等提供一本参考书。限于编者水平,书中难免有不足、疏漏和错误之处,恳请读者批评指正。

编者

2008年3月于中国石油大学(华东)

目 录

Contents

第一章 石油中金属镍、钒的存在形态及其加氢反应行为	(1)
第一节 石油中金属镍、钒的含量和分布	(1)
第二节 石油中金属镍、钒的存在形态	(6)
第三节 我国重质原油中钒卟啉的分离和鉴定	(15)
第四节 我国重质原油中镍卟啉的分离和鉴定	(25)
第五节 石油非卟啉的 X 射线精细结构光谱表征	(34)
第六节 金属卟啉的加氢脱金属反应机理	(46)
第七节 金属卟啉加氢脱金属反应的影响因素	(67)
第八节 金属卟啉和加氢催化剂相互作用机理的研究	(77)
第二章 石油中含氮化合物的存在形态及其催化裂化反应行为	(100)
第一节 石油中的含氮化合物及其研究方法	(100)
第二节 催化裂化原料及液体产物中的含氮化合物	(108)
第三节 催化裂化过程中的氮平衡	(117)
第四节 反应过程中的氮化学 I. 非碱氮化合物的催化裂化	(122)
第五节 反应过程中的氮化学 II. 碱氮化合物的催化裂化	(137)
第六节 反应过程中的氮化学 III. 碱氮、非碱氮化合物的共催化裂化	(153)
第七节 反应过程中的氮化学 IV. 含氮化合物转化的影响因素	(160)
第八节 再生过程中的氮化学	(173)
第三章 石油中含硫化合物的存在形态及其催化裂化反应行为	(189)
第一节 催化裂化中含硫化合物的转化	(189)
第二节 重质石油馏分中含硫化合物的分离及分析方法	(190)
第三节 非噻吩类含硫化合物的热转化规律	(197)
第四节 催化裂化条件下非噻吩类含硫化合物的转化规律	(200)
第五节 催化裂化条件下噻吩类化合物的转化规律	(204)
第六节 催化裂化条件下蜡油中硫的转化规律	(213)
第七节 催化裂化产品硫分布的影响因素	(216)
第八节 催化裂化过程中含硫化合物的转化途径	(218)
第四章 催化裂化柴油的化学组成与其安定性的关系	(224)
第一节 催化柴油的不安定因素	(224)
第二节 柴油安定性的评价方法	(228)
第三节 催化柴油的烃族组成分析	(229)

第四节	催化柴油中含氮化合物的类型和结构分析·····	(231)
第五节	催化柴油中含硫化合物的组成和结构分析·····	(235)
第六节	催化柴油中酚类化合物的组成和结构分析·····	(239)
第七节	催化柴油中芳烃的不安定反应研究·····	(247)
第八节	模型柴油体系中氢过氧化物的分析·····	(252)
第九节	非烃化合物对催化柴油安定性的影响·····	(258)
第十节	高分辨质谱技术研究催化柴油的不安定反应·····	(266)
第五章	渣油固定床加氢处理过程中胶质、沥青质的反应行为 ·····	(288)
第一节	渣油组分的分子结构·····	(288)
第二节	渣油在加氢处理中的组成变化·····	(298)
第三节	渣油组分的平均分子结构·····	(309)
第四节	渣油组分的 RICO ·····	(319)
第五节	催化剂积炭分析·····	(354)
第六节	渣油加氢处理过程中的胶体稳定性·····	(364)
第六章	渣油各化学组分的热反应行为 ·····	(381)
第一节	渣油及其组分的热反应特性·····	(381)
第二节	渣油及其组分在分散型催化剂作用下临氢热反应行为的研究·····	(396)
第三节	渣油中的胶质与沥青质在临氢热反应过程中化学组成结构的研究·····	(415)
第四节	渣油及其组分在分散型催化剂作用下临氢热反应集总动力学的研究 ·····	(423)
第七章	渣油化学组成与渣油胶体稳定性的关系 ·····	(443)
第一节	渣油胶体性质简介·····	(443)
第二节	渣油胶体稳定性的表征方法·····	(446)
第三节	质量分数电导率法表征渣油胶体稳定性·····	(448)
第四节	渣油胶体稳定性与热反应生焦性能的关系·····	(454)
第五节	渣油热反应过程中胶体稳定性的变化·····	(458)
第六节	组分的组成和性质对渣油胶体稳定性的影响·····	(465)
第七节	渣油及其热反应样品组分偶极矩的研究·····	(468)
第八节	渣油胶粒的带电性·····	(477)
第八章	可溶性添加物对热反应过程中渣油胶体稳定性的影响 ·····	(482)
第一节	渣油胶体体系及其研究方法简介·····	(482)
第二节	可溶性添加物对沥青质的稳定作用·····	(489)
第三节	可溶性添加物对沥青质胶团分散状态的影响·····	(510)
第四节	可溶性添加物对沥青质溶液与渣油胶体稳定性的影响·····	(531)
第五节	可溶性添加物对渣油热反应生焦的影响·····	(544)
第九章	渣油化学组分对渣油流变性的影响 ·····	(564)
第一节	石油流变学研究及其影响因素·····	(564)
第二节	我国渣油的流变性·····	(572)
第三节	渣油四组分组成对渣油流变性的影响·····	(587)

第四节	表面活性剂对渣油流变性的影响·····	(607)
第五节	表面活性剂对渣油分散性质的影响·····	(624)
第六节	表面活性剂对渣油流变性影响机理的初步研究·····	(635)
第十章	渣油在超临界水-合成气中的加氢反应 ·····	(656)
第一节	超临界水的性质·····	(656)
第二节	超临界水中的化学反应·····	(657)
第三节	重油在超临界水中的转化·····	(667)
第四节	超临界水-合成气存在下悬浮床加氢裂化反应与其他加氢体系的比较 ·····	(678)
第五节	渣油超临界水-合成气存在下悬浮床加氢裂化反应中水的作用机理··	(687)
第六节	渣油在超临界水-合成气中的水-气转化反应动力学研究·····	(692)
第七节	渣油在超临界水-合成气中的加氢裂化反应条件研究·····	(693)
第八节	渣油超临界水-合成气存在下悬浮床加氢裂化反应中加氢及抑制生焦 机理·····	(701)
第十一章	催化剂的表面探针分子吸附与加氢机制 ·····	(712)
第一节	原位红外光谱技术与多相催化·····	(712)
第二节	分散型催化剂表面探针分子吸附活性·····	(723)
第三节	分散型催化剂表面氢吸附与加氢反应活性·····	(739)
第四节	水溶性分散型催化剂表面噻吩吸附与加氢脱硫反应活性·····	(750)
第十二章	石油馏分加氢精制新型催化剂研究 ·····	(764)
第一节	新型催化材料——氮化物·····	(764)
第二节	大比表面氮化钼催化剂的合成与表征·····	(770)
第三节	大比表面氮化钼催化剂生成机理的研究·····	(775)
第四节	非负载型氮化钼催化剂的催化加氢性能·····	(781)
第五节	负载型氮化钼催化剂的合成、表征和催化加氢性能·····	(787)
第六节	氮化钼催化剂的稳定性和抗硫性能研究·····	(790)

第一章 石油中金属镍、钒的存在形态及其加氢反应行为

第一节 石油中金属镍、钒的含量和分布

石油中除了含有各种烃类化合物外,还含有非烃类组分,即含有硫、氮、氧及金属等杂原子的有机化合物。这些杂原子的存在,对石油加工过程和石油产品品质的影响非常严重,因此长期以来石油中杂原子的研究一直是大家关注的热点课题。与硫、氮、氧相比,石油中的金属不仅含量较低,而且存在形态更为复杂。

一、石油中金属镍、钒的含量

石油中所含的金属种类很多,大约有几十种。1960 年 Ball 等^[1]对美国 24 种原油中所含元素进行了分析和鉴定,从原油燃烧后的灰分中检测出 28 种金属元素。1982 年祁鲁梁等^[2]发表了我国大庆、胜利等原油灰分的定性分析结果,共测出 30 种金属元素。金属在石油中的含量比较低,一般都处在 ng/g 至 $\mu\text{g/g}$ 级范围内。就世界范围来看,在石油中含量最多的微量元素是金属钒(V),其最高含量可达 1 000 $\mu\text{g/g}$ 以上(如委内瑞拉原油);其次是金属镍(Ni),其最高含量可达 100 $\mu\text{g/g}$ 以上(如我国的高升原油)。

表 1-1-1 表明,我国绝大多数原油的镍含量明显高于钒含量,少数除外(例如轮南原油)。

表 1-1-1 我国主要原油中镍、钒金属含量

原 油	微量金属含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				$w(\text{Ni})/w(\text{V})$
	Ni	V	Fe	Cu	
大 庆	3.1	0.04	0.7	0.25	78
胜 利	26.0	1.6	13.0	0.1	26
孤 岛	21.1	2.0	12.0	<0.2	11
辽 河	32.5	0.6	9.3	0.3	54
华 北	15.0	0.7	1.8	<0.3	21
中 原	3.3	2.4	8.2	0.4	1.4
单家寺	42.3	3.4	17.6	—	12
欢喜岭	19.0	0.22	3.6	—	86
新疆混合	5.6	0.07	—	0.55	80
新疆九区	15.4	0.66	28.6	—	23
吐 哈	0.5	0.03	6.6	0.35	16
轮 南	6.0	64.0	3.5	0.6	0.09
惠 州	0.33	0.11	0.58	0	3.0

续表

原油	微量金属含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				$w(\text{Ni})/w(\text{V})$
	Ni	V	Fe	Cu	
江 汉	12.0	0.4	<1.0	0.5	30
埕 北	22.5	0.8	5.9	<1.2	28
濰 州	0.64	0.07	1.67	0.12	9.1

表 1-1-2 表明,国外原油中有的是镍含量高于钒含量,有的是钒含量高于镍含量。

表 1-1-2 国外原油中镍、钒金属含量

原油	微量金属含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				$w(\text{Ni})/w(\text{V})$
	Ni	V	Fe	Cu	
哈萨克斯坦	8.33	21.08	7.76	1.02	0.39
伊 朗	8.7	88.8	4.0	0.07	0.10
沙特混合原油	11.2	37.1	1.4	0.08	0.30
沙特中质原油	11.1	31.4	1.9	0.06	0.35
沙特轻质原油	1.34	5.34	1.7	0.25	0.25
尼日利亚(布拉斯河)	1.22	0.12	4.7	0.13	10.2
阿联酋(穆尔班)	1.38	1.35	2.44	0.04	1.02
美国(东德克萨斯)	1.7	1.2	3.2	0.4	1.4
美国(威明顿)	46	4.1	28	0.6	11
科威特	6.0	22.5	0.7	0.1	0.27
利比亚(锡尔提加)	14.2	3.62	17.1	0.09	3.92
也门(麦瑞波)	0.8	0.05	0.48	0.18	16.0
安哥拉(卡赛达)	15.0	1.4	2.0	0.06	10.7
英国(北海)	0.59	3.46	0.23	0.26	0.17
西非(加蓬拉比)	8.9	0.11	0.96	0.10	80.9
印尼(米纳斯)	8.8	0.14	5.4	0.35	63
委内瑞拉(博斯坎)	117	1110	4.8	0.2	0.11

镍钒原子数比(简称镍钒比,以 Ni/V 表示)常被用做判断石油成因的一个指标, Ni/V 大于 1 是陆相成油的特征, Ni/V 小于 1 则是海相成油的特征。我国原油基本属于陆相成油。

石油中的金属含量与原油的性质有密切关系。相对密度大、沥青质含量高的原油,其金属含量较高;而沥青质含量低的轻质原油,其金属含量则较低。Baker^[3] 根据 Vezunela 原油中的钒含量和 API 度的关系,总结出一个经验公式:

$$\lg w(\text{V}) = 3.04 - 0.03\text{API}$$

式中, $w(\text{V})$ 为原油中钒的质量分数, $\mu\text{g}/\text{g}$; API 为原油的 API 度。

上式表明,原油 API 度越大,其钒含量就越低,换言之,钒含量随原油相对密度的增加而升高。原油及其馏分油的粘度与金属含量也有较密切的关系,随着原油及其馏分油中金属含量的增加,它们的粘度也随之逐渐变大。此外,含硫原油中含钒较多,而低硫、高氮的原

油中含镍较多。

二、石油中金属镍和钒的分布

表 1-1-3 为镍和钒在原油及其各馏分中的含量分布。表中数据表明,镍和钒在常压和减压馏分油中的含量较少,随着馏分变重,它们的含量增加,主要浓缩于渣油(或称重油,本书中二者作为研究对象时意义相同)中。此外,镍和钒并不是均匀分布于渣油各组分中的,它们在渣油各组分中的分布差别很大。表 1-1-4 为镍和钒在渣油各组分中的分布情况,不难发现,饱和分中几乎不含有镍和钒,芳香分中镍和钒的含量很低,镍和钒大部分集中在胶质和沥青质组分中。应当指出的是,镍和钒在不同渣油的胶质和沥青质组分中的分布区别较大,如 Kern River 渣油中的金属主要存在于胶质中,而其他渣油的金属却富集在沥青质组分中。

表 1-1-3 我国主要原油各馏分中镍、钒金属含量的分布

原 油	馏分(沸程)/℃	微量金属含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			
		Fe	Ni	Cu	V
大 庆	原 油	0.7	3.1	<0.2	0.04
	初馏点~200	<0.4	<0.1	<0.2	<0.01
	200~350	<0.4	<0.1	<0.2	<0.01
	350~500	<0.4	<0.1	<0.2	0.01
	>500	2.4	7.2	<0.2	0.1
胜 利	原 油	13	26	0.1	1.6
	200~350	0.5	0.05	0.08	0.03
	350~500	2.5	0.08	0.4	0.03
	>500	15.0	75	<0.3	4.1
华 北	原 油	1.8	15	<0.3	0.73
	200~350	0.4	0.05	0.08	0.04
	350~500	0.96	0.08	0.06	0.03
	>500	—	56.9	0.5	1.5
辽 河	原 油	9.3	32.5	0.3	0.6
	350~500	1.2	0.2	0.1	0.01
	>350	17.7	34.9	0.2	0.8
	>500	36.8	64.7	0.3	2.2
大 港	原 油	—	18.5	0.76	<1
	350~500	—	1.86	0.38	<0.1
	>500	—	67.5	2.6	<1

表 1-1-4 镍、钒在渣油(>383℃)各组分中的分布^[4]

单位: %

渣 油	金 属	饱和分	芳香分	胶 质	沥青质
Maya	Ni	0.0	3.3	17.7	79.0
	V	0.0	0.4	17.9	81.7

续表

渣 油	金 属	饱和分	芳香分	胶 质	沥青质
Arabian heavy	Ni	0.0	10.4	28.2	61.8
	V	0.0	3.4	25.2	71.4
Beta	Ni	0.1	2.1	38.9	59.1
	V	0.1	1.6	18.4	80.1
Kern River	Ni	0.0	4.5	63.0	32.5
	V	0.0	7.5	52.8	39.5

三、金属镍、钒对石油加工过程的影响

在石油所含的众多金属元素中,镍、钒、铁、钠、钙、铜及砷都会引起催化剂中毒,但其中以镍和钒的危害最为突出。同其他金属元素相比,镍和钒在石油中的含量较为丰富,且都是以有机配合物的形式存在的,电脱盐过程无法将它们除去。催化裂化和重油加氢这两个重要的加工过程受石油中镍和钒的影响非常显著。

1. 镍和钒对催化裂化过程的影响

镍和钒是以有机配合物的形式存在于石油中的。在催化裂化过程中,原料中的金属配合物发生分解,镍和钒沉积在裂化催化剂上,导致催化剂中毒。镍和钒毒害催化剂的作用方式不同,镍主要是改变催化剂的选择性,对活性影响不大;而钒对催化剂活性的危害比较大,对选择性也有影响,但影响程度比镍的小。

在催化裂化工艺发展的初期,广泛使用的催化剂是无定形催化剂,镍对催化裂化的影响比较严重。针对此类催化剂,可用“污染指数”(CI)来阐明各种金属对催化剂的影响。污染指数的定义是:

$$CI=0.1[w(\text{Cu})+w(\text{Fe})+4w(\text{V})+14w(\text{Ni})]$$

式中, $w(\text{Ni})$, $w(\text{V})$, $w(\text{Fe})$, $w(\text{Cu})$ 分别为催化剂上金属镍、钒、铁、铜的质量分数, $\mu\text{g/g}$,其系数表示对催化剂危害程度的大小。通常认为 CI 低于 200 的催化剂是较为干净的,而 CI 超过 1 000 的催化剂则表示被严重污染。对于目前使用的分子筛催化剂,由于它的活性非常高,原料和催化剂接触的时间极短,从而减少了脱氢及其他副反应,镍的影响显著降低。另一方面,随着操作条件的改变(如再生温度升高)、催化剂上分子筛和钠含量的提高,钒的毒害作用大幅度提高。镍和钒对催化剂影响的区别源于它们的作用机理不同。

(1) 镍的毒害机理。

沉积在催化裂化催化剂上的镍在再生过程中变成氧化镍,其几何形状为平面形,牢固地结合在催化剂上,不易迁移富集。氧化镍在催化裂化的正常反应条件下易被还原为金属镍。无论是氧化镍还是金属镍,均具有脱氢和生焦活性。研究^[5]表明,低价镍(零价)比高价镍(正一价、正二价)的脱氢反应能力更强,对催化剂的污染更严重。尽管镍对催化剂的活性影响不大(催化剂的活性通常定义为原料生成焦炭、气体或汽油的转化率),但若催化剂上镍的含量在 20 000 $\mu\text{g/g}$ 以上时,催化剂的脱氢活性增强,生焦量增加,则镍会间接引起催化剂活性降低。此外,沉积在催化剂上的镍非常稳定,既不影响其他污染金属,也不受其他污染金属的影响。

(2) 钒的毒害机理。

不同于镍的危害,钒的影响主要是降低催化剂的活性,其根本原因在于钒会改变催化剂的结构。具体过程^[6]为:① 金属配合物在裂化反应器中分解,钒沉积在催化剂颗粒的外表面上;② 催化剂进入再生器后,钒在氧化气氛下变成 V_2O_5 ,其熔点为 690°C ,在正常再生条件下呈流动态,向分子筛迁移;③ 钒迁移到分子筛并和其中的稀土元素起作用生成低熔点($540\sim 640^\circ\text{C}$)的 ReVO_4 或 LaVO_4 型化合物,从而破坏了分子筛的结晶度;④ 当催化剂再次进入裂化阶段时,残留的 V_2O_5 将会迅速地还原为 V_2O_4 和/或 V_2O_3 ,后者很容易被再氧化为 V_2O_5 。此外, Na_2O 的存在会促进 ReVO_4 或 LaVO_4 的形成,加速 V_2O_5 向催化剂内部渗入。当含钒分子筛催化剂的 Na_2O 含量超过 3% 时,分子筛晶体结构可被全部破坏。

Wormbecher^[7]提出了另外一种破坏作用机理,即认为在水蒸气存在下 V_2O_5 与水蒸气发生化学反应形成一种强酸 H_3VO_4 , H_3VO_4 具有挥发性,在高温下侵入到分子筛晶体上发生水解反应,将分子筛结构破坏。

2. 镍和钒对重油加氢处理过程的影响

在重油加氢处理过程中,由于脱金属反应最容易进行,而且脱除的金属随即以硫化物的形式沉积在催化剂表面上,因此原料油中的金属必然会给加氢处理催化剂带来不利影响。加氢处理催化剂的寿命与原料油中的金属含量密切相关^[8]。

金属沉积物引起催化剂中毒的主要原因是沉积物堵塞催化剂孔道,阻止原料接近其活性中心。Galiasso 等^[9]使用 Orinoco 重油对 Co-Mo 催化剂失活过程进行了详细的考察,结果发现,催化剂最初的失活是由微孔中的积炭造成的;反应一段时间后,在小孔、中孔入口处,钒的沉积物形成,阻碍原料分子向孔中扩散;随着钒沉积物在孔口不断积累,最终导致原料分子无法渗入到催化剂的孔内。

此外,金属引起催化剂失活的另一个原因是金属沉积物对催化剂活性相的污染。研究^[10]表明,加氢处理催化剂之所以具有活泼的催化活性,是由于其载体表面存在着活性相,如 Co-Mo-S 相和 Ni-Mo-S 相。在重油加氢过程中,钒的沉积物(VS)可能和活性相发生如下反应^[11-13]:



在这些反应中,活性相中的镍或是被钒取代(反应式 1),或是被 VS 捕获(反应式 2),或整个活性相在 VS 的作用下分解(反应式 3)。沉积物对活性相的破坏直接导致了钴或镍的助催化作用消失,尽管 V-Mo-S 相伴随形成,但同镍或钴相比,钒的促进作用十分有限。

由以上所述不难看出,镍和钒对石油加工过程,尤其是对催化剂的影响非常严重。尽管人们针对这些影响开发了许多金属钝化剂和抗金属污染能力高的催化剂,但要从根本上解决石油中金属的危害,最有效的办法是使用金属含量低的原料作为裂化和加氢进料,这可通过加工轻质原料油或在加工前将原料脱金属来实现。在能源日趋紧张和重油相对产量日益增多的今天,对大多数炼厂而言,只加工轻质原料油是不切合实际的。为适应这种状况,对石油进行脱金属就变得十分重要和迫切,而对石油中金属存在形态的认识将有助于开发有效的脱金属工艺。

第二节 石油中金属镍、钒的存在形态

镍和钒在石油中是以 VO^{2+} 和 Ni^{2+} 的配合物形式存在的。目前,研究已确认 VO^{2+} 和 Ni^{2+} 的部分配体为卟啉配体,这部分金属卟啉配合物被称为石油金属卟啉配合物(简称为石油卟啉)。石油卟啉在紫外-可见(光)区域具有比较强的特征吸收峰,通过紫外-可见吸收光谱可以确定石油中卟啉金属(镍或钒)的含量。然而研究却发现,大多数石油中镍或钒的含量明显超过卟啉镍或卟啉钒的含量,因此,人们通常将石油中无法确认为石油卟啉的镍或钒的化合物统称为石油金属非卟啉化合物(简称为石油非卟啉)。

由于石油卟啉是石油中重要的生物标志化合物,其存在是石油生物起源的重要证据之一,因此,人们对其进行了大量的研究工作。迄今为止,已从石油中分离并鉴定出初卟啉(ETIO)、脱氧叶红初卟啉(DPEP)和玫红卟啉(RHODO)三种类型的石油卟啉(图1-2-1),其中 ETIO 和 DPEP 是两种最主要的类型。每一种类型的石油卟啉都是由一系列同系物组成的,碳原子数一般从 25 到 39,有时可达 60^[14-26]。

对于石油非卟啉,文献中一直存在两种不同的观点。一种观点^[27-29]认为石油非卟啉的存在只是表观现象,由于石油卟啉和沥青质具有强的缔合作用^[30],因此石油非卟啉实际上是由石油卟啉和沥青质相互作用而成的。石油卟啉通常存在于沥青质聚集体和胶束中,它们之间的相互作用大大增加了石油卟啉的表观相对分子质量,而且还有可能致使石油卟啉的物理和化学性质发生显著变化,例如由于沥青质的作用,这一部分石油卟啉无法用紫外-可见吸收光谱确定,从而被认为是石油非卟啉。另一种观点则认为存在非卟啉配体。Yen^[31]认为它们可能是变化了或更动了的卟吩结构,也可能是混合的四配位基配体,如 N_2X_2 , N_3X 或 NX_3 (其中 X 表示 O 或 S)。一些研究者^[32-35]使用电子顺磁共振谱(EPR)对沥青质中非卟啉钒的配体进行了研究,推断出如下一些向心配体类型: $\text{VO}(\text{N}_4)$, $\text{VO}(\text{N}_2\text{X}_2)$, $\text{VO}(\text{N}_3\text{X})$, $\text{VO}(\text{NX}_3)$ 。

事实上,人们至今尚未从石油中分离并鉴定出一种石油非卟啉类化合物,文献中对其报道多集中在它们的一些表观性质(如相对分子质量分布、极性分布)分析上^[36-41],而对其分子结构缺乏有效的认识。虽然已使用 EPR 对沥青质中非卟啉钒的配位状况进行了研究,但 Malhotra 等^[42]经过认真分析后却认为通过 EPR 无法明确沥青质中钒的配位环境。因此,有必要进一步研究石油非卟啉类化合物的结构,特别是需要开发有效的结构表征分析手段。

一、石油卟啉

1. 石油卟啉的结构和类型

卟啉的核心结构是由甲川桥联结四个吡咯环所组成的环状平面结构,称之为卟啉核(或卟吩),见图 1-2-2。当吡咯环上带有各种取代基时,便形成了各种卟啉化合物。金属卟啉配合物(简称金属卟啉)是在四个吡咯环中间的空隙内,以共价键和配位键的形式与不同的金属相结合而形成的配合物。石油中常见的金属卟啉是镍卟啉和钒卟啉,其他类型的金属卟啉及游离卟啉比较少见。在镍卟啉中, Ni^{2+} 位于巨大环形平面的中央。而在钒卟啉中,钒以 VO^{2+} 形式存在,钒原子从环形平面的中央位置向上凸起约 0.048 nm。因此,从结构上来看,钒卟啉的极性比镍卟啉强。

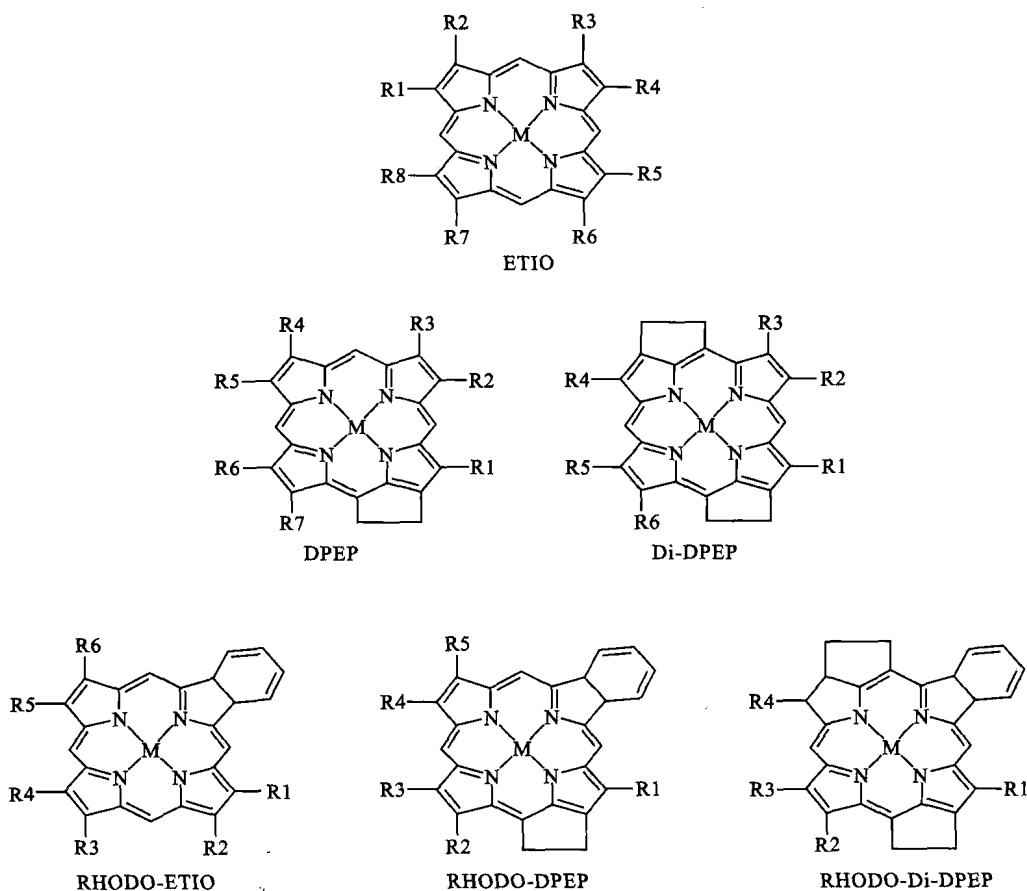


图 1-2-1 石油卟啉的类型

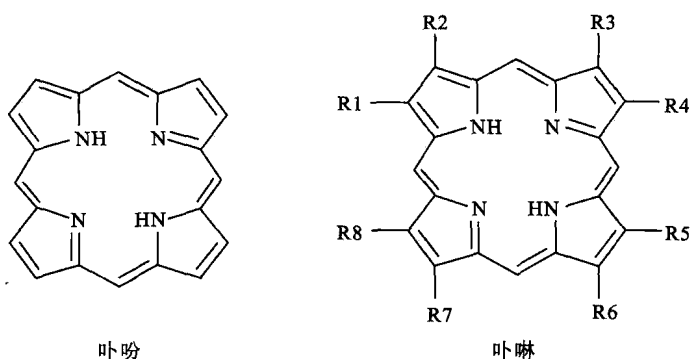


图 1-2-2 卟吩和卟啉

人们对石油卟啉的研究始于 20 世纪 30 年代。1934 年 Treibs 首先从石油沥青中发现了钒卟啉, 1948 年 Glebovskaya 等鉴定出了镍卟啉^[16]。由于石油卟啉在结构上与生物来源的叶绿素(镁卟啉)和血红素(铁卟啉)非常相似, 因而大多数研究者认为石油卟啉是石油有机起源的重要证据, 并依此创立了石油卟啉起源学说。根据这一学说, 石油卟啉为石油中的一类生物标志化合物, 它们由生物体中的叶绿素或血红素转化而来, 在转化过程中有足够的化学结构信息被保留、传递下来^[16, 31, 43]。

石油卟啉在石油中的含量非常低,对其进行分离和鉴定都比较困难。石油卟啉化学的研究进展表明,石油卟啉的分离和鉴定是影响其发展的关键因素之一,而对石油卟啉性质的了解是有效进行分离和鉴定的基础。为此,下文将对石油卟啉的性质、分离方法以及分析鉴定手段进行详细叙述。

2. 石油卟啉的性质

(1) 挥发性。

石油卟啉的沸点在 565 °C 以上,且热稳定性比较高,因此在蒸馏过程中,石油卟啉不会发生分解,应全部浓缩于渣油中。然而实际情况并非如此,在减压馏分油中存在着一些石油卟啉,研究^[44]发现,这是由石油卟啉的挥发性所致。

(2) 缔合性^[30]。

现已证实,石油卟啉为 π 电子共轭体系,可以与沥青质的高共轭、非定域 π 系统发生 π - π 缔合作用。石油卟啉与沥青质的相互作用不仅大大增加了其表观相对分子质量,而且有可能使其物理性质和化学性质发生变化^[30, 36-37]。

(3) 溶解性。

石油卟啉的溶解度与其类型、溶剂类型以及温度有关。Freeman 等^[45]对一些石油卟啉在不同溶剂中的溶解度进行了考察,所使用的石油卟啉包括 NiETIO I, VOETIO I, NiOEP 以及 VOOEP (OEP 是指 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基卟啉),选用的溶剂包括氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、乙腈、己烷及环己烷。结果发现:① 在以上任一种溶剂中,钒卟啉的溶解度都大于镍卟啉的溶解度;② 石油卟啉在二氯甲烷、氯仿等溶剂中的溶解性能最好,这些溶剂的溶解参数 δ 都在 19.5 左右。

(4) 紫外-可见吸收光谱特性^[16, 45-46]。

石油卟啉为超共轭体系,在紫外-可见区域具有强烈的特征(吸收)峰,分别为 Soret, α , β (吸收)峰。Soret 吸收峰最强,在 400 nm 左右, α , β 吸收峰在可见区域,强度相对较弱。根据 Soret, α 吸收峰的吸收强度,可由 Beer 定律来计算石油卟啉的浓度。鉴于石油卟啉的 Soret 吸收峰经常被强的背景吸收所掩蔽,目前经常由 α 吸收峰的吸收强度来确定石油卟啉的含量^[26]。

由于金属离子的作用,镍卟啉和钒卟啉的紫外-可见吸收峰位置不同,镍卟啉(ETIO, DPEP 型)的 α , β 吸收峰分别约在 550, 515 nm 处;而钒卟啉(ETIO, DPEP 型)的 α , β 吸收峰分别约在 570, 530 nm 处。另一方面,取代基对特征吸收峰位置也有影响,例如,同 ETIO 和 DPEP 型石油卟啉相比, RHODO 型石油卟啉的吸收峰向长波方向移动。此外,不同类型石油卟啉的吸收强度可能有所不同^[20]。

不难看出,在根据特征吸收峰来确定石油卟啉的含量时,应当认真考虑下面几个问题:① 石油中其他物质,尤其是沥青质和胶质对石油卟啉的吸收有掩蔽作用;② 不同类型石油卟啉的吸收峰不同;③ 不同类型石油卟啉的吸光系数可能有别。

同石油卟啉相比,游离卟啉(即脱除金属后的卟啉)的紫外-可见吸收光谱有所不同。除在 400 nm 左右具有 Soret 吸收峰外,游离卟啉在可见区域具有四个主要的特征吸收峰,通常由长波长开始,这四个吸收峰依次被标记为 I, II, III, IV。游离卟啉的可见光谱对卟啉结构变化非常敏感,具体而言,四个可见吸收峰的位置和相对强度受卟啉环外取代基的影响显著。Baker 等^[16]对不同类型游离卟啉的可见吸收光谱进行了详细报道。

(5) 热稳定性^[47-48]。

卟啉可以与多种金属形成配合物,但在石油中存在的金属卟啉大多为镍卟啉和钒卟啉,其他类型的金属卟啉比较少见,其原因在于镍卟啉和钒卟啉的热稳定性比较高。从热力学的观点来看,金属卟啉的稳定性有如下顺序:过渡金属元素卟啉>碱土金属元素卟啉>碱金属元素卟啉。Filby 认为在过渡金属元素的卟啉配合物中,以镍卟啉和钒卟啉最为稳定。

3. 石油卟啉的分离和鉴定

(1) 分离方法。

石油卟啉在石油中的含量比较低,而且石油中还存在许多对分析鉴定产生干扰的物质(胶质、沥青质类物质)。为了满足分析测试和结构研究的要求,需要将石油卟啉与母体物质分离,并对其进行提纯,但迄今为止,尚未开发出一种简单、有效的分离和提纯方法。现阶段石油卟啉的分离和提纯往往是几种手段结合使用,这些手段大体上分为三类:溶剂萃取法、酸脱金属法以及色谱法^[14-17, 49]。

① 溶剂萃取法。

该法系非破坏性的液-液萃取分离方法,萃取溶剂的选用标准是溶剂对石油卟啉的溶解度比较大,同时对沥青质的溶解度尽可能小。常用的溶剂有甲醇、乙腈、二甲基甲酰胺以及吡啶等^[21, 23, 50-54]。在实验操作中,为提高萃取效率,经常采用如下措施:a. 将油样分散在某些固体表面,如纤维素、氧化铝、硅藻土等;b. 分多次萃取或使用 Soxlet 抽提器萃取。溶剂萃取法的优点是能完整无损地使石油卟啉与母体物质分开,缺点是操作繁杂,费时太多。一般情况下,溶剂抽提得到的石油卟啉组分含有大量的杂质,而且其中钒卟啉和镍卟啉共存,需要进一步提纯。

② 酸脱金属法。

这实际上是一种脱金属萃取卟啉的方法,即在用酸溶液脱除卟啉所配合的金属的同时将游离卟啉抽提到酸相中,使卟啉与母体物质较好地分离。早期常采用饱和溴化氢-冰醋酸溶液或溴化氢-甲酸溶液作为萃取剂,但这有可能破坏卟啉核外的官能团,因此后来发展为使用甲磺酸(MSA)作为萃取剂。虽然 MSA 脱金属对卟啉的结构不产生影响,但其最大缺点是破坏了石油卟啉的完整性,使得镍卟啉和钒卟啉在脱金属后无法区分。尽管早在 20 世纪 60 年代,Baker^[18]就初步证实了 MSA 脱金属对卟啉的结构不存在影响,然而仍有研究者^[55-56]对 MSA 脱金属过程持谨慎态度,他们担心由于不同类型石油卟啉的脱金属程度有别或者石油卟啉在苛刻的脱金属条件下会发生降解,从而会导致不同类型卟啉的相对含量在该过程中会发生变化。

Yen^[91]对不同类型金属卟啉在酸中的稳定性进行了对比,镁(Ⅱ)卟啉、铁(Ⅱ)卟啉在稀盐酸中就可以被离解;而镍(Ⅱ)卟啉的离解需要更高强度的酸,如浓硫酸;氧钒(Ⅳ)卟啉通常在溴化氢-醋酸溶液及 MSA 中才发生离解。

事实上,MSA 脱金属常被作为鉴定石油卟啉前的最后一种提纯手段。若直接对原油或纯度不高的石油卟啉组分进行 MSA 脱金属,其中的碱性杂质很有可能随着这一过程进入到游离卟啉组分中,导致游离卟啉的纯度不高,从而影响分析测试结果。

③ 色谱法。

色谱种类繁多,用途广泛,不仅可以用于石油卟啉的分离,而且还可以用来对其进行提纯。一般用吸附柱色谱对石油卟啉进行分离、提纯。常用的吸附剂有硅胶和中性氧化铝。