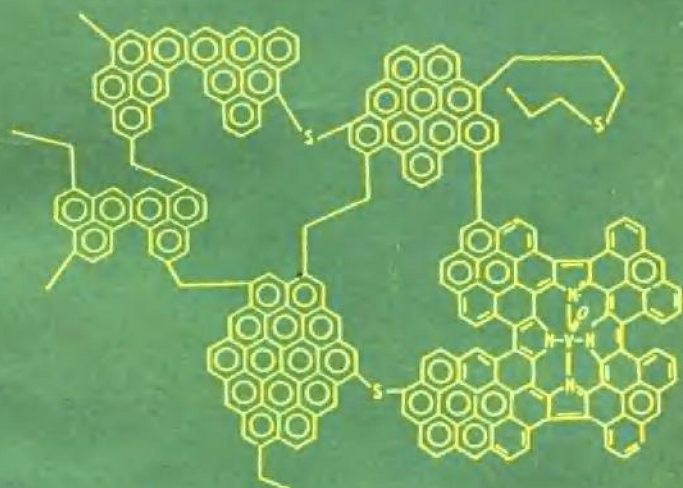


石油和石油产品中 非烃化合物

刘长久 张广林 编著



中国石化出版社

TE622.1

3

3

石油和石油产品中 非烃化合物

刘长久 张广林 编著

6531/02

中国石化出版社



B 755653

内 容 提 要

本书系统介绍了国内外对石油非烃组分的早期认识及研究过程,详细叙述了石油中各类非烃元素的含量和分布规律;非烃的组成、结构、性能及分离分析等方面的研究现状。书中还论述了非烃化合物对油品贮存安定性的影响和油品精制过程中非烃的变化。最后简要介绍了非烃化合物的综合利用。本书理论联系实际、内容翔实、应用面广、实用性强。

本书可供石油炼制、油品研究及使用等方面的工程技术人员参考。

石油和石油产品中 非烃化合物

刘长久 张广林 编著

*

中国石化出版社出版

(北京市朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

煤炭工业出版社印刷厂排版

煤炭工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32 开本 16¹/₂ 印张 370 千字 印1—1330

1991年6月北京第1版 1991年6月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-114-2/TE·013 定价:7.10元

序 言

石油和石油产品都是以烃类为主要物质的混合物。对各种烃类的构成和性状都已进行过多方面的研究工作，因而使人们对原油的分类和加工、石油产品的性能和使用取得了很大的成功。

在石油和石油产品中的少量非烃物质——含硫化合物、含氮化合物、含氧化合物及含有微量金属的有机化合物等，它们的数量虽少，一般只有1~4%（重）以下，然而它们都有一定的特殊性质，对原油加工方法的研究，炼油设备材质的选择，催化剂的制造技术和使用寿命的长短，以及副产品的回收利用和环境保护的措施和对策等等都有密切联系。因此非烃化合物的研究试验、分离和脱除等都是一些重要的技术课题。可惜在这方面可供参考的资料过去一直很少。

我公司炼制研究所刘长久、张广林二位同志二十年来一直从事这方面的研究工作，他们根据多年经验及许多参考资料编写成《石油和石油产品中非烃化合物》一书，以备石油炼制和产品利用等方面之参考，实在是极有意义而又有益于石油职工的工作，故愿为之序以介绍于广大的石油同行。

洛阳石化工程公司

张其耀

编 著 者 的 话

石油中的非烃组分，主要是指含硫、含氮、含氧和含微量金属元素的有机化合物。它们在石油中的含量虽少，其影响却很大，如造成炼油设备的腐蚀，油品精制过程的复杂化，使产品质量下降而影响使用，并引起大气污染及危害人类的健康等。因此，有关石油非烃组分的研究，历来为人们所重视。

近年来，随着世界石油形势的发展，即重质原油产量的增加和重油的轻质化，各国炼油厂必须深度加工重质原油和渣油，甚至加工合成原油，我国也是如此。上述原料中不但非烃元素的含量增多，所含非烃化合物的组成和结构也更为复杂，必然给炼油工业带来更大的困难。因此，系统研究和探讨石油和石油产品中非烃化合物的存在形态及变化规律，对炼油工业面临的形势将具有非常重要的现实意义。为此我们参考国内外有关文献资料并结合自己的工作实践，编写了《石油和石油产品中非烃化合物》一书。

本书从历史演变的角度，系统介绍了国内外对石油中非烃组分早期的认识及研究历程、近代的研究成果和现状，并从非烃组分的含量及存在形态出发，探讨了我国的原油特点。本书详细叙述了石油中各类非烃元素的含量和分布规律，非烃化合物的结构、性质及分离分析方法；书中还论述了非烃化合物对油品贮存安定性的影响及油品精制过程中非烃组分的变化，最后还简要介绍了非烃化合物的综合利用。希望变

害为利，加强非烃组分综合利用方面的研究，使我国有限的石油资源得到充分而又合理的应用。

本书在编写过程中曾得到所领导的关怀和支持。书稿承蒙税正寅同志初审，并提出许多宝贵的修改意见。全书经我公司副总工程师、高级工程师张其耀先生总审，并为之作序，华东石油学院苏贻勋教授对书稿进行了仔细的审阅，提出了许多宝贵意见。编著者对此仅致以衷心的感谢。

限于编著者的水平，错误和不妥之处一定还不少，敬希各位同行和读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	1
一、石油的元素组成	2
1. 渣油的元素组成	3
2. 可溶质的元素组成	5
3. 胶质的元素组成	6
4. 沥青质的元素组成	7
二、非烃组分与原油性质的关系	10
1. 非烃组分对石油表观性质的影响	10
2. 原油中的总硫含量与生成年代的关系	12
3. 原油中的类型硫化物与生成年代的关系	13
4. 硫含量与原油比重的关系	14
5. 原油中氧含量与其地质年代的关系	14
6. 卟啉含量和类型与原油成熟度的关系	15
7. 我国原油的特点	17
三、对非烃化合物的认识过程	19
1. 对硫化物的认识过程	19
2. 对氮化物的认识过程	26
四、研究石油中非烃组分的意义	29
参考文献	33
第二章 石油中的含硫化合物	35
一、石油中的硫含量	35
二、石油中的硫分布	44
三、含硫化合物的类型与分布	50
四、各类硫化化合物的性质和研究现状	59
1. 石油中含硫化化合物的结构特征	60

2. 有机硫化合物的命名	62
3. 含硫化合物的性质	66
4. 石油中的重要的含硫化合物	85
参考文献	121
第三章 硫化合物的分析与分离	122
一、总硫分析方法	122
1. 定硫的经典方法	123
2. 测定硫含量的近代仪器法	135
3. 各种定硫方法的比较	143
二、类型硫分析方法	143
1. 元素硫测定法	143
2. 硫化氢测定法	147
3. 硫醇测定方法	149
4. 脂肪族硫醚的分析方法	153
5. 噻吩硫的分析方法	154
三、各种类型硫化物的分离分析技术	155
1. 化学方法	156
2. 物理方法	165
3. 仪器法	175
4. 综合分析方法	177
参考文献	180
第四章 石油中的含氮化合物	182
一、石油中的氮含量与分布	182
二、氮化合物的类型	191
三、各种氮化合物的性质	193
1. 碱性氮化合物的性质	196
2. 非碱性氮化合物的性质	209
四、氮化物的分子结构与酸碱度	215
1. 酸、碱的概念和强度表示方法	215

2. 各种含氮化合物的碱度	217
参考文献	238
第五章 氮化合物的分离与分析	239
一、氮含量的分析方法	239
1. 总氮测定方法	239
2. 碱性氮的测定方法	254
3. 非碱性氮的测定方法	255
二、氮化合物的分离鉴定技术	256
1. 碱性氮化合物的分离和鉴定	257
2. 非碱性氮化物的浓缩及分离和鉴定	269
3. 氮化物浓缩分离流程实例	273
参考文献	287
第六章 石油中的含氧化合物	288
一、石油中的氧含量与分布	288
二、含氧化合物的分类	290
三、酸性含氧化合物	290
1. 环烷酸	294
2. 酚类	299
3. 脂肪酸	306
四、中性含氧化合物	307
五、过氧化物	309
六、含氧化合物的分离与分析	319
1. 环烷酸的分离与精制	319
2. 其它含氧化合物的分离与分析	321
3. 酸性含氧化合物的分离流程	322
参考文献	325
第七章 石油中的微量金属及其化合物	326
一、微量金属的种类与含量	326
二、微量金属的分布和形态	336

1. 金属元素的分布·····	336
2. 金属元素的存在形态·····	338
三、金属卟啉化合物·····	345
1. 卟啉的特殊结构·····	345
2. 金属卟啉化合物的分布与含量·····	347
3. 石油中金属卟啉化合物的物理性质·····	350
4. 石油中金属卟啉化合物的化学性质·····	353
5. 金属卟啉化合物的分离及鉴定方法·····	354
四、石油中金属的分离与分析·····	369
1. 原油试样预处理方法·····	370
2. 原子吸收光谱分析·····	374
3. 对于微量金属分析的实验室要求·····	375
4. 几种主要微量金属元素的分析方法·····	377
参考文献·····	380
第八章 非烃化合物对油品贮存安定性的影响 ·····	382
一、汽、柴油的组成和烃类族的影响·····	384
1. 汽、柴油的烃族组成·····	384
2. 柴油中非烃化合物的组成·····	387
3. 烃类族对安定性的影响·····	391
二、非烃化合物对油品安定性的影响·····	395
1. 硫化合物的影响·····	398
2. 氮化合物的影响·····	406
3. 含氧化合物的影响·····	414
三、不安定组分相互作用的影响·····	419
1. 烯烃与硫醇共氧化·····	419
2. 双烯与硫醇共氧化·····	423
3. 烯烃与吡咯反应的影响·····	424
4. 硫醇与吡咯氧化时的影响·····	425
5. 吡咯与烃氧化物反应及吡咯聚合反应·····	425

6. 烯烃、硫醇及吡咯三者共存反应·····	430
7. 碱性氮化物的催化作用·····	433
8. 光和氧对油品安定性的影响·····	435
四、沉淀生成的机理及其化学组成·····	437
1. 沉淀的组成·····	437
2. 形成胶质的几种反应过程·····	442
参考文献·····	445
第九章 油品精制过程中非烃组分的变化 ·····	447
一、油品精制方法简述·····	448
1. 轻质油品精制方法的发展过程·····	448
2. 国外目前采用的精制方法·····	450
3. 我国炼油厂油品精制的概况·····	452
4. 重油非加氢脱硫的趋向·····	452
二、加氢精制过程中非烃组分的变化·····	454
1. 加氢脱硫反应过程·····	455
2. 加氢脱氮反应过程·····	464
3. 含氧化合物的加氢反应过程·····	477
三、非加氢精制过程中非烃组分的变化·····	479
1. 硫化化合物的变化·····	479
2. 氮化化合物的变化·····	481
3. 含氧化合物的变化·····	482
参考文献·····	482
第十章 非烃组分的危害及其综合利用 ·····	483
一、非烃组分对催化裂化工艺和催化剂的影响·····	483
二、炼油设备的腐蚀·····	492
三、石油产品中硫的危害·····	502
四、硫的回收和利用·····	507
五、硫化化合物的利用·····	508
六、氮化化合物的利用·····	509
七、环烷酸及其盐类的利用·····	510
参考文献·····	516

第一章

绪 论

石油是一种可燃性油状液体，是由各种烃类组成的复杂混合物。石油与现代人类的生活密切相关，衣食住行皆有石油产品为伴。在石油的组成中，除含有各种烃类化合物之外，还含有少量非烃化合物，如含有硫、氮、氧及微量的多种金属元素的化合物。作为石油能源和非能源(石油)产品，如沥青、石油化工产品等，主要使用的是其中的烃类物质，但对炼油工艺、产品性能和对自然环境造成不良影响的，则主要是由石油中仅占百分之几的少量非烃组分所引起的。在某个时期，石油中的非烃组分甚至成了炼油工业发展的主要障碍，然而在冲破障碍之后又会导致炼油技术的进步。例如，自50年代末至60年代初，由于炼制含硫或高硫原油而造成的设备腐蚀，使美、日等国的炼油厂频繁停工、事故迭起，损失惨重。后来发展了“一脱四注”工艺，并在关键部位更多地使用耐腐蚀合金钢后，才使上述问题得到基本解决；又如60年代后期，由于燃用含硫量高的燃料油而排放出大量的有毒气体(SO_x)，造成环境污染，不得不花费昂贵的代价去发展重油加氢脱硫技术；此外，近年来又发生催化裂化催化剂中毒失活问题，迫使人们去寻求抗重金属的钝化剂；当然硫、氮化合物造成油品贮存安定性变坏也是公认的事实。诸如此类不胜枚举。

因此，从事炼油工作的专业人员和石油产品研究人员，

都需要了解石油中非烃化合物的组成和性质以及它们产生的影响，这方面的知识对生产和研究工作都将产生有益的作用。这就是非烃组分虽然令人厌恶，却又一直是人们非常重视而又长期从事研究的原因。

本书将在石油非烃化合物方面提供尽可能多的资料，以便在石油炼制过程中和石油产品的应用中尽量减少非烃组分的危害作用，并希望在今后的石油化工方面得到综合利用，使石油中的非烃组分变害为利，造福人类，使我国宝贵的石油资源利用得更合理。

一、石油的元素组成

石油的主要元素组成是碳和氢，二者合计约占96~99%，其余1~4%则是硫、氮、氧及微量金属元素。不同产地原油的元素构成如表1-1所示，从表中列出的数据可见，多数原油的碳氢含量变化幅度并不大。一般原油的元素组成范围大体如下：

C 83~87%； H 11~14%； S 0.1~5.5%
N 0.01~2.2%； O 0.2~1.4%； 金属 <0.5%

石油中的碳、氢元素主要是以烃类化合物形式存在的。这些烃类化合物，包括分子量为16最轻的甲烷直到分子量从几十至几百的液态烃和分子量1000以上的固态烃。对此，美国石油研究者曾检测出1346种不同的单体烃类化合物，实际上当然不止这个数目。它们主要是如下几种烃类化合物：链烷烃、环烷烃和芳香烃。此外，在个别原油中还发现有少量的烯烃化合物（如单烯烃、二烯烃或炔烃）。

石油中的非烃元素，包括硫、氮、氧及各种金属，主要以有机化合物的形式存在于原油及其馏分油中。它们的含量

表 1-1 不同产地的原油的元素组成[1,3]

原油的产地	比 重	元 素 组 成, %(重)					
		C	H	S	N	O	灰分
格罗兹内 (苏)	0.850	85.95	13.00	0.14	0.07	0.74	0.10
格罗兹内 (苏)	0.906	86.41	13.00	0.10	0.07	0.40	0.12
杜依玛兹 (苏)	—	83.90	12.30	2.67	0.33	0.74	—
堪萨斯 (美)	—	84.20	13.00	1.90	0.45	0.45	—
文都拉 (美)	0.912	84.00	12.70	0.40	1.70	1.20	—
尼 瀨 (日)	0.829	84.66	13.22	0.22	0.35	1.32	0.22
宾夕法尼亚 (美)	0.810	85.80	14.00	—	0.06	—	—
埃 及	0.907	85.15	11.71	2.25	0.89	—	—
墨西哥	0.970	83.00	11.00	4.30	1.70	—	—
伊 朗	—	85.40	12.80	1.06	0.74	—	—
克拉玛依 (中国)	0.8679	86.10	13.30	0.04	0.25	0.28	0.005
孤 岛 (中国)	—	84.24	11.74	2.20	0.47	—	—
胜 利 (中国)	0.9005	86.26	12.20	0.80	0.41	—	—
大 庆 (中国)	0.8601	85.74	13.31	0.11	0.15	—	0.0027
大 港 (中国)	0.8826	85.67	13.40	0.12	0.23	—	0.018

则随着馏分油沸点的升高而迅速增加，尤其是在胶质、沥青质中得到最大程度的富集。在石油的轻质馏分油中硫含量一般都不高。表1-2是我国石油燃料和溶剂油等商品中对总硫及硫醇硫含量的要求。由该表可知，炼厂对硫含量均有严格限制，一般出厂产品都能达到这一较高的水平。这类轻质油品中的氮、氧含量就更少，各种金属的含量也只有ppm级水平。然而在重质油中的非烃含量的比例则迅速增大。

1. 渣油的元素组成

从表1-3国外几种比较典型渣油的元素组成数据可知，其碳元素的含量一般为83~85%，符合表1-1原油碳含量的范围。但表1-3中渣油的氢含量只有10%左右，比原油中的氢含

量约低1~3%，这表明渣油的不饱和程度要大一些，可能在渣油中含有相当数量的多环环烷和芳香环或稠环结构所致，这一点从表中的最简分子式也可得到证实。在渣油中除碳和氢外，其它元素中以硫含量为最高，氮和氧的含量偏低。

表 1-2 我国部分轻质油品的硫含量规格

油 品 名 称	总硫，% 不大于	硫醇硫,ppm 不大于
石油液化气	0.015	50
航空汽油	0.05	—
车用汽油	0.10	—
喷气燃料	0.20	10
灯用煤油	0.015	7
轻柴油	0.2	100
军用柴油	0.2	—
重柴油	0.5	—
海军舰艇用燃料油	0.8	—
船用内燃机燃料：		
1000*	2.0	—
1500*	2.5	—
燃料油：		
低硫原油生产	0.5	—
含硫原油生产	2.0	—
工业异辛烷	0.02	—
石油醚	0.05	—
溶剂油：		
抽提溶剂油	0.020	无
香花溶剂油	0.020	无
橡胶溶剂油	0.020	无
涂料溶剂油	0.025	7

在重质油中又可细分成可溶质（包括油分和胶质）和沥青质两大类。近年来采用凝胶渗透色谱法研究表明：胶质的分

表 1-3 渣油的元素组成〔3〕

试样	渣油收率 %	分子量	元素组成, %					C/H (原子比)	最简分子式
			C	H	S	N	O		
1	33.1	763	84.98	10.59	3.05	0.48	0.90	0.67	$C_{54}H_{80.8}S_{0.7}N_{0.3}O_{0.4}$
2	43.8	793	83.40	10.10	4.75	0.49	0.96	0.67	$C_{55}H_{82.5}S_{1.2}N_{0.3}O_{0.5}$
3	39.7	834	83.23	10.26	5.17	0.60	0.74	0.69	$C_{58}H_{85}S_{1.3}N_{0.4}O_{0.4}$
4	40.8	706	84.48	10.60	4.15	0.50	0.27	0.66	$C_{49.8}H_{71.8}S_{0.9}N_{0.23}O_{0.4}$
5	39.2	750	83.44	10.83	5.02	0.55	0.61	0.66	$C_{55}H_{77.8}S_{1.2}N_{0.3}O_{0.3}$

子量波动在600~1000之间，沥青质的分子量在700~4000之间，甚至更大。这两种组分都是条件试验得出的结果，尤其对于沥青质来说，因所用的溶剂不同会有很大的差别，如表1-4所示。

表 1-4 用等体积的不同溶剂在室温下沉出的沥青质〔4〕
(沥青的针入度为46，软化点为57℃)

采用溶剂	沥青质, %	采用溶剂	沥青质, %
正戊烷	33.5	二异丙基醚	27.1
2,2,4-三甲基丁烷	32.2	乙基叔丁基醚	23.7
2,2,3-三甲基丁烷	27.2	二乙醚	23.0
正庚烷	25.7	甲基叔丁基醚	19.0
3-甲基庚烷	25.6	丙基叔丁基醚	16.6
脱芳烃石油醚(60~80℃)	23.8	二正丁基醚	13.3
二甲基环戊烷	15.1	甲基异戊基醚	7.3
正壬烷	23.6	甲基叔己基醚	6.9
环己烷	0	甲基环己烷	0

2. 可溶质的元素组成

可溶质是可溶于轻质石油馏分或低分子烷烃(如正戊烷、正庚烷)中的沥青组分，一般包括沥青中的油分和胶质，是

沥青去掉沥青质后的剩余部分。表1-5是几种不同来源可溶胶质的元素组成情况。沥青中可溶质的含量一般在80~90%或更多些，其碳氢原子比与相应的渣油相近或略小。

表 1-5 可溶质的元素组成〔4〕

可溶质的来源	软化点	针入度	元 素 组 成, %					C/H (原子比)
	℃	(25℃)	C	H	S	N	O	
直馏沥青:								
大 庆	45.5	68	83.30	10.73	0.31	0.007	5.66	0.65
委内瑞拉	74	12	84.8	10.6	3.5	0.4	0.7	0.67
伊拉克	70	16	83.7	10.3	4.4	0.5	1.4	0.68
墨西哥	67	22	82.8	10.2	5.4	0.5	1.2	0.68
墨西哥	57	46	82.0	10.5	5.5	1.0	1.0	0.65
氧化沥青:								
委内瑞拉	90	21	84.3	11.3	2.3	—	—	0.63
伊拉克	85	36	84.1	11.5	3.0	0.5	0.9	0.61
墨西哥	86	33	82.5	10.9	5.4	0.4	0.8	0.63
深度裂化渣油	51	36	87.9	7.9	3.7	0.5	0.5	0.93

3. 胶质的元素组成

胶质又称为树脂质，是可溶质，用硅胶或氧化铝吸附后，不能用低分子烷烃冲洗脱附，但能用苯和乙醇混合溶液冲洗而脱附下来的物质。

许多学者认为胶质是纯粹的非烃组分，其中烃类存在的可能性很小。目前还难于证实这一观点，因为二环芳烃和多环芳烃类与硫、氮化合物的吸附性能很接近，无法用吸附分离色谱完全分开。表1-6是苏联某些原油中的胶质元素组成，从表中的数据可以看出，胶质的碳氢原子比较可溶质大，这说明它的芳构化程度要更高些。如委内瑞拉原油中胶质的平均分子内有两个芳香环和三个环烷环，其硫、氮的含量也高于