

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2022018

不同基属渣油正戊烷及正庚烷沥青质结构组成研究

孙昱东^{1,*}, 王泽州², 李茂林¹, 肖胜玉¹

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院 山东 青岛 266580;

2. 中石化青岛炼化化工有限公司炼油三部 山东 青岛 266500)

摘要:采用SARA四组分分离方法得到石蜡基玉门常压渣油和环烷基马瑞常压渣油的C₅和C₇沥青质,结合¹H-NMR、FT-IR、VPO及元素分析等方法,对沥青质的结构组成和官能团形态进行表征,考察不同基属渣油沥青质以及不同沉淀剂所得沥青质的结构组成差异。结果表明,四种沥青质的官能团类型基本一致,但分子结构单元存在一定差异,相比于环烷基马瑞沥青质,石蜡基玉门沥青质的分子结构单元更大,芳碳分率较小,但H_{AU}/C_A值也较小,分子缩合程度更高;随沉淀剂碳链增长,沥青质收率减少(相同原料的正庚烷沥青质收率约为正戊烷沥青质的80%左右),H/C降低,平均相对分子量升高,C₇沥青质具有更高的芳碳率 f_A 和更多的结构单元数。各类沥青质中均存在较多的饱和结构,饱和碳分率约为0.5。

关键词:沥青质;沉淀剂;原油基属;结构组成;官能团

中图分类号: TE624.5

文献标识码: A

Structure and composition of *n*-pentane and *n*-heptane asphaltene from different properties crude

SUN Yu-dong^{1,*}, WANG Ze-zhou², LI Mao-lin¹, XIAO Sheng-yu¹

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. SINOPEC Qingdao Refining & Chemical CO., LTD, Qingdao 266500, China)

Abstract: C₅ and C₇ asphaltene were separated from paraffin base Yumen atmospheric residue and naphthene base Mery atmospheric residue by *n*-pentane and *n*-heptane respectively using the method of SARA. The structure parameters and functional groups analyzed and characterized systematically by VPO, ¹H-NMR, FT-IR and elemental analysis, in order to comparative studied the differences in asphaltene structure of different residues and asphaltene obtained by different precipitants. The results showed that there was consistent in the functional groups of different asphaltenes basically, but there was some differences in the unit structure of different asphaltene. Yumen paraffinic asphaltenes had significantly higher molecular weight, smaller H_{AU}/C_A value and higher condensation degree than Mery naphthenic asphaltenes. With the increase of carbon chain of precipitants, the yield (the yield of *n*-heptane asphaltene was about 80% of *n*-pentane for the some feedstock) and the H/C of asphaltene decreased, the molecular weight of asphaltene increased. C₇ asphaltenes had higher aromatic carbon ratio (f_A) and more structure units than C₅ asphaltene. More saturated structure existed in various asphaltenes and the saturate carbon fraction was about 0.5.

Key words: asphaltene; precipitants; crude properties; structure & composition; functional group

随着常规原油储量下降,世界可采原油性质不断变差^[1],劣质原油的高效清洁利用已成为石油加工研究的重点^[2]。沥青质作为劣质原油的重要组成部分,其结构的多样性和复杂性给原油加工过程带来诸多不利影响^[3]。通过超临界萃取梯级分离技术可以脱除重油中的重组分、尤其是沥青质组分,以实现重油的有效利用^[4,5]。研究表明,不同属性重油的沥青质结构组成差异明显,深入研究不同基属渣油沥青质的结构和组成,可为超临界萃取工艺操作及重质油加工利用提供理论指导^[6,7]。沥青质分离和研究中使用最多的溶剂是正戊烷和

正庚烷^[8],本工作选取具有代表性的石蜡基玉门常压渣油和环烷基马瑞常压渣油,通过SARA方法分离得到两者的正庚烷和正戊烷沥青质,对比研究不同基属渣油正庚烷和正戊烷沥青质的结构组成差异。

1 实验部分

1.1 原料与溶剂

表1为玉门常渣(YMAR)和马瑞常渣(MRAR)的性质。实验所用甲苯、乙醇、正戊烷以及正庚烷等溶剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限责任公司。

Received: 2022-01-10; Revised: 2022-03-11

* Corresponding author. Tel: 15066836878/0532-86980605, E-mail: ydsun@upc.edu.cn.

表 1 原料性质

Table 1 Properties of residue

Item	YMAR	MRAR
Density (20°C)/(kg·m ⁻³)	898.5	986.2
Viscosity (100°C)/(mm ² ·s ⁻¹)	10.13	130.70
Carbon residue w/%	5.21	13.40
SARA w/%		
Saturate	49.62	38.04
Aromatic	24.07	29.80
Resin	15.56	19.34
Asphaltene	10.75	12.81
Elemental w/%		
C	86.30	84.76
H	12.60	10.84
S	0.77	3.74
N	0.28	0.51
H/C(mol ratio)	1.75	1.53

两种渣油均具有黏度高、密度大等特点,石蜡基玉门常渣的饱和分含量较高,硫、氮等杂原子含量低于环烷基马瑞常渣。

1.2 沥青质的制备

以正戊烷和正庚烷为沉淀剂,按照 SH/0509-92 方法对两种渣油进行分离。1 g 渣油加入 30 mL 溶剂,混合回流 0.5 h,暗处静置 2 h 后过滤,利用滤液将滤纸上的沉淀物在索氏抽提器中抽提至液滴为无色,再换用甲苯抽提完毕后,蒸馏回收甲苯,将盛有沥青质的锥形瓶置于真空干燥箱中,110 °C 和 0.093 MPa 下干燥 2 h,沥青质冷却后称重分析。

1.3 分析方法

1.3.1 元素分析

采用德国 Elementar 的 Vario EL 元素分析仪,氦气作为吹扫气和载气,测得碳、氢、硫、氮含量,减差法得到氧含量。

1.3.2 红外分析

采用德国 Bruker 的 EQUINOX55 红外分析仪检测沥青质官能团类型,波数 4000–400 cm⁻¹,分辨率 4.0 cm⁻¹,扫描 32 次。

1.3.3 ¹H-NMR 分析

以 DCI₃ 为溶剂,TMS 为内标物在德国 Bruker 的 AV500 核磁共振仪上对沥青质进行液态氢谱分析,分辨率 0.33 Hz,场强 9.4 T,灵敏度 286,以切断法对氢原子类型进行划分。

1.3.4 平均相对分子质量

采用 KNAUER 的 K-7000 分子量测定仪,选用蒸气压渗透法 (VPO),测定温度 60 °C,联苯酰胺为

标准物。

2 结果与讨论

2.1 沥青质收率

两种渣油采用不同溶剂分离所得沥青质的收率见表 2。

表 2 沥青质收率

Table 2 Yield of asphaltenes

Asphaltene	C5YM	C7YM	C5MR	C7MR
Yield w/%	13.58	10.75	16.11	13.23

Note: C5: *n*-pentane asphaltene; C7: *n*-heptane asphaltene; YM: Yumen atmospheric residue; MR: Meray atmospheric residue

由表 2 可知,相同溶剂下马瑞常渣的沥青质收率高于玉门常渣;相同原料的正庚烷沥青质收率约为正戊烷沥青质的 80% 左右,与范勳等^[9]的研究结果一致。

渣油胶体体系中,为降低表面自由能,沥青质胶核表面会吸附部分胶质分子,形成溶剂化层以阻止胶核间相互缔合。小分子正构烷烃可穿过沥青质外围胶质间的空隙进入并破坏溶剂化层,使沥青质胶核裸露、相互吸引并发生缔合,直至沉淀析出。沉淀剂分子越小,越易穿过胶质,沥青质胶核间的表面张力越大且越易缔合聚沉,沥青质收率越高。

2.2 元素和相对分子质量分析

由表 3 可知,沥青质中以 C、H 元素为主,且 H/C 接近,为 1.10–1.20,说明不同来源沥青质在碳氢骨架组成上具有相似性,而 S、N 元素存在明显差异,玉门常渣沥青质的 S 含量明显低于马瑞常渣,主要与渣油的母源性质及形成环境有关^[10]。

表 3 沥青质的元素组成及平均相对分子质量

Table 3 Element composition and molecular weight of asphaltene

Asphaltene	Vitimate analysis w/%				H/C (mol ratio)	<i>M</i>
	C	H	S	N		
C5YM	85.58	8.54	2.10	1.13	1.20	4468
C7YM	86.41	7.99	2.42	1.93	1.11	4735
C5MR	83.40	8.08	4.70	1.53	1.16	3561
C7MR	82.94	7.71	4.81	1.73	1.12	4612

表 3 中正庚烷沥青质的 H/C 均小于正戊烷沥青质,说明正戊烷沥青质中存在较多高 H/C 的链状和环烷结构,原因是正戊烷分子较小,更易穿过胶核外围的溶剂化层,引起胶体体系表面能升高,在沥青质胶核间相互缔合时,通过吸附部分饱和

度较高的胶质大分子来降低胶核与正戊烷分子间的表面张力,故正戊烷沥青质收率比正庚烷沥青质更高, H/C 比也较高。由此可见,胶质与沥青质分子间并没有严格的划分界限,两者中间有一部分“过渡组分”,随沉淀剂和沉淀条件不同,既有可能进入沥青质,也可以进入胶质。

相同沉淀剂时,玉门常渣沥青质的平均相对分子质量大于马瑞常渣。同一渣油所得正庚烷沥青质的平均相对分子质量均大于正戊烷沥青质,

一方面是正戊烷沥青质表面吸附着更多过渡组分;另一方面是正庚烷沥青质在分子量测定过程中,聚集体不易在甲苯溶剂中解聚所致。

2.3 分子结构参数表征

以核磁共振氢谱分析(图1)为依据,结合元素分析和平均相对分子质量测定结果,采用 MestReNova 软件对沥青质中各类氢进行积分分析^[11,12],结果见表4。

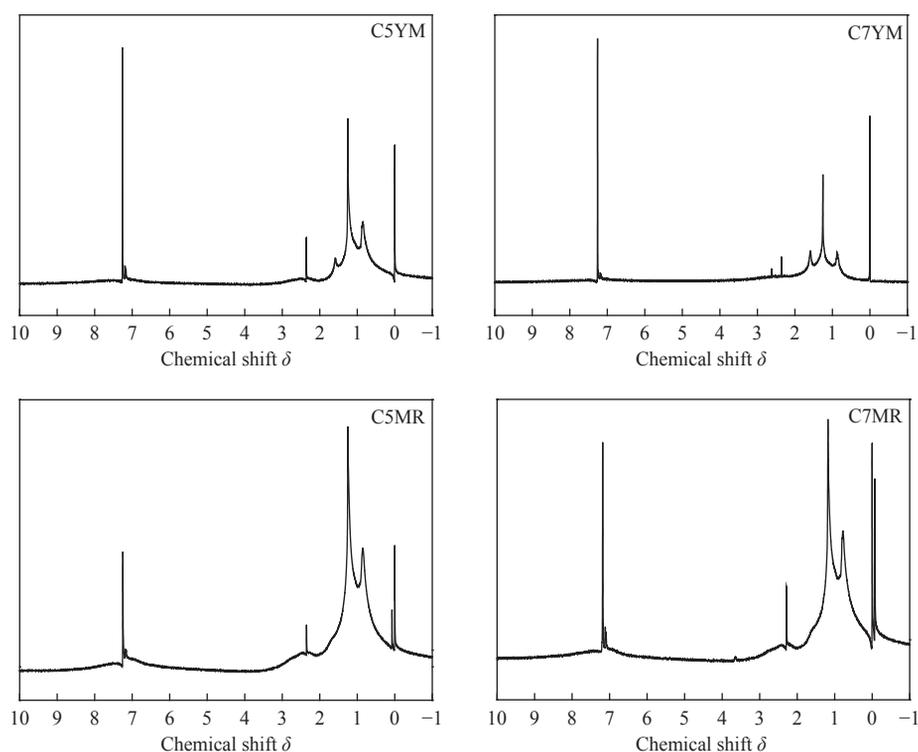


图1 沥青质的核磁共振氢谱图
Figure 1 ¹H-NMR spectrogram of asphaltene

表4 沥青质中不同化学位移的氢含量
Table 4 Different H content of asphaltene

Item	C5YM	C7YM	C5MR	C7MR
H _γ w/%	30.22	17.08	29.43	32.31
H _β w/%	52.85	59.77	49.49	42.75
H _α w/%	4.86	14.97	6.01	9.82
H _A w/%	12.08	8.17	15.07	15.11

由表4可知,两种基属渣油沥青质的氢原子类型分布有相似之处,β氢和γ氢的占比较大,而α氢和质子氢占比较少,含量上存在 H_γ < H_β + H_α 的关系,表明沥青质芳环外围的饱和结构多以-CH₃、-CH₂等短链或环烷结构存在,且烷基侧链有较高的支化度。洪琨等^[13]通过¹H-NMR和¹³C-NMR考察塔河常渣正己烷沥青质结构,发现沥青质中H_β和

H_α含量之和明显大于H_γ,与碳谱中α和β位甲基含量大于终端甲基相符,与本实验的研究结果一致。

不同溶剂所得沥青质,玉门正戊烷沥青质的H_γ含量高于正庚烷沥青质,而H_β含量低于正庚烷沥青质,说明石蜡基玉门常渣正戊烷沥青质中含有部分支化度较高的C₃以上侧链,而正庚烷沥青质中具有较多环烷结构和较少长侧链结构;环烷基马瑞常渣不同沥青质中各类氢含量的规律则相反,表明马瑞沥青质重组分含有较多的多分支链状结构和较少的环烷结构,进一步说明了不同来源沥青质结构及沥青质结构与油源间关系的复杂性。两种渣油正庚烷沥青质的α氢含量均高于正戊烷沥青质,说明沥青质越重,长侧链结构相对含量越少。

改进 B-L 法计算的沥青质平均结构参数见表 5。沥青质结构单元的相对分子量为 900–1500, 芳环数为 11–17, 较文献 [14,15] 所得沥青质单元结构更大。玉门常渣正戊烷及正庚烷沥青质的结构单元缔合数接近, 而环烷基马瑞常渣的正庚烷沥青质结构单元数高于正戊烷沥青质, 说明原油基属及抽提溶剂会对沥青质的缔合产生一定影响。

表 5 沥青质结构参数

Table 5 Structural parameters of asphaltene

Structural parameter	C5YM	C7YM	C5MR	C7MR
C_T	318.38	340.68	177.84	318.5
H_T	378.58	375.36	205.31	352.8
C_A	151.94	168.35	90.66	168.77
R_A	49.31	54.78	28.89	54.92
R_T	54.12	69.82	30.86	58.72
R_N	4.81	15.04	1.97	3.79
R_A/R_N	10.25	3.64	14.64	14.49
C_N	14.43	45.12	5.92	11.37
C_P	152.01	127.21	81.26	138.36
H_{AU}/C_A	0.36	0.35	0.41	0.42
f_A	0.48	0.49	0.51	0.53
f_N	0.05	0.13	0.03	0.04
f_P	0.48	0.37	0.46	0.43
σ	0.17	0.48	0.17	0.25
n	3.17	3.27	2.42	4.72
Usw	1409.47	1446.25	1056.29	977.54
C_A^*	47.93	51.42	37.39	35.77
C_T^*	100.43	104.06	73.35	67.51
H_T^*	119.42	114.65	84.68	74.78
R_T^*	17.07	21.33	12.73	12.44
R_A^*	15.56	16.73	11.91	11.64
R_N^*	1.52	4.59	0.81	0.80

马瑞常渣沥青质的芳碳率较高, 尤其是正庚烷沥青质的芳碳率高达 0.53, 而玉门常渣沥青质的芳碳率较小, 说明马瑞常渣沥青质分子中的芳环结构高于玉门常渣沥青质, 与原油基属相一致; 马瑞常渣沥青质的环烷碳分率 f_N 低于玉门常渣沥青质, 与氢原子类型分析结果一致; 两种渣油沥青质 (尤其是正戊烷沥青质) 的烷基碳分率 f_P 均较大, 与芳香环系周边取代率 σ 较大相对应, 说明沥青质分子中仍然含有较多的烷基侧链结构。

沥青质中的环状结构以芳环为主, 而两种马瑞沥青质的芳环数占比更是高达 93% 以上。石蜡基玉门常渣沥青质的环烷环数高于对应的环烷基

马瑞常渣, 与氢含量分析结果相一致。

2.4 红外光谱分析

不同沥青质的红外光谱分析见图 2 和图 3。

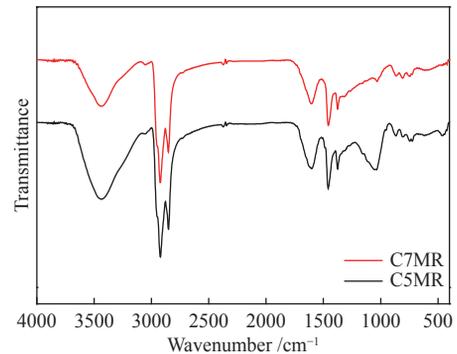


图 2 马瑞沥青质的红外光谱谱图

Figure 2 FT-IR spectra of MR asphaltene

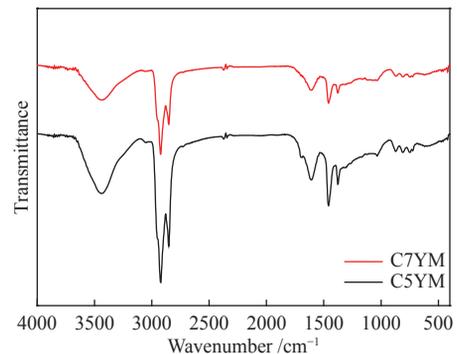


图 3 玉门沥青质的红外光谱谱图

Figure 3 FT-IR spectra of YM asphaltene

由图 2 与图 3 可知, 不同渣油的正戊烷和正庚烷沥青质在红外谱图上具有较高的相似性, 说明沥青质的官能团类型相似, 仅在部分杂原子官能团上存在细微区别。3500–3200 cm^{-1} 处扁平且较宽的吸收峰, 是各类羟基和 N–H 形成的氢键重叠吸收峰, 说明沥青质中的氧主要以羟基形式存在; 3050 cm^{-1} 处的芳环 C–H 伸缩振动峰和 1600 cm^{-1} 处的芳环内双键 C=C 伸缩振动峰, 说明沥青质的结构以芳香结构为主, 而谱图中芳环的 C–H 伸缩振动峰较弱, 说明沥青质的芳环结构以高度缩合形式存在; 2850 和 2920 cm^{-1} 处出现了明显的环烷和链烷甲基、亚甲基的 C–H 伸缩振动峰, 1450 和 1380 cm^{-1} 处出现甲基和亚甲基的变形振动峰, 600–900 cm^{-1} 处出现多个被取代芳环上 C–H 键的面外弯曲振动峰, 说明沥青质的芳环取代基具有多样性和复杂性。1030 cm^{-1} 处出现 S=O 的对称伸缩振动峰, 说明沥青质中存在部分亚砜结构, 尤其是马瑞正戊烷沥青质的亚砜结构最为明显, 与该沥青质的硫含量较多具有关联性。图中并未出现 1700

cm⁻¹处羰基(C=O)的伸缩振动峰。

3 结论

不同基属的渣油沥青质, H/C 接近; 不同溶剂所得沥青质, 正戊烷沥青质的 H/C 大于正庚烷沥青质, S、N 含量及平均相对分子质量均小于正庚烷沥青质。石蜡基玉门沥青质的平均相对分子质量大于环烷基马瑞沥青质。

沥青质结构单元的相对分子质量为 900–1500,

芳环数为 11–17。环烷基马瑞沥青质的芳碳结构较多且芳环数占比较高, 而环烷结构较少。各沥青质的烷基碳分率和芳香环系周边氢取代率 σ 均较大, 表明沥青质中仍存在较多的饱和结构。

红外光谱分析表明, 沥青质的官能团类型相似, 骨架结构以高度缩合的芳香结构为主, 且存在多样性的取代结构; 氧元素主要以羟基形式存在, 未发现羰基结构; 硫元素部分以亚砷形式存在。

参考文献

- [1] 赵丽莎, 吴小川, 易晨曦, 王婉青. 稠油开采技术现状及展望[J]. 辽宁化工, 2013, 42(4): 363–368. (ZHAO Li-sha, WU Xiao-chuan, YI Chen-xi, WANG Wan-qing. Status and development trend of heavy oil recovery techniques[J]. Liaoning Chem Ind, 2013, 42(4): 363–368.)
- [2] COLIN J M, BOULET R, ESCALIER J C. Characterization of heavy crude oils and petroleum residues[J]. Fuel Sci Technol Int, 1989, 7(8): 1179–1208.
- [3] 张瑞峰, 安晓会, 刘达, 孙振辉, 任贵凤, 曲柏瑶. 原油中沥青质的危害与预防[J]. 辽宁化工, 2014, 43(8): 1048–1051. (ZHANG Rui-feng, AN Xiao-hui, LIU Da, SUN Zhen-hui, REN Gui-feng, QU Bo-yao. Hazards and prevention of asphaltenes in crude oil[J]. Liaoning Chem Ind, 2014, 43(8): 1048–1051.)
- [4] 赵锁奇, 张霖宙, 陈振涛, 许志明, 孙学文, 史权, 徐春明. 重质油超临界溶剂萃取梯级分离工艺的化学基础[J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(4): 369–386. (ZHAO Suo-qi, ZHANG Lin-yu, CHEN Zhen-tao, XU Zhi-ming, SUN Xue-wen, SHI Quan, XU Chun-ming. The chemical fundamentals for heavy oil supercritical fluid extraction and multi-stage separation technology[J]. Sci Sin Chim, 2018, 48(4): 369–386.)
- [5] ZHAO S, SPARKS B D, KOTLYAR L S, CHUANG K H. Correlation of processability and reactivity data for residua from bitumen, heavy oils and conventional crudes: Characterization of fractions from super-critical pentane separation as a guide to process selection[J]. Catal Today, 2007, 125(3-4): 122–136.
- [6] ZHAO S, XU Z, WANG R. Production of de-asphalted oil and fine asphalt particles by supercritical extraction[J]. Chin J Chem Eng, 2003, 11(6): 691–695.
- [7] 裴亮军, 李冬, 袁扬, 薛凤凤, 李稳宏. 不同正构烷烃溶剂沉淀中低温煤焦油沥青质的结构组成变化规律[J]. 化工进展, 2017, 36(6): 2101–2108. (PEI Liang-jun, LI Dong, YUAN Yang, XUE Feng-feng, LI Wen-hong. Composition and structural changes of low temperature coal tar asphaltene precipitated in different n-alkane solvents[J]. Chem Ind Eng Prog(China), 2017, 36(6): 2101–2108.)
- [8] 龙军, 王子军, 黄伟祯, 祖德光. 重溶剂脱沥青在含硫渣油加工中的应用[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(3): 1–5. (LONG Jun, WANG Zi-jun, HUANG Wei-qi, ZU De-guang. Application of heavy solvent deasphalting in sulfur-containing residuum processing[J]. Pet Ref Chem Ind, 2004, 35(3): 1–5.)
- [9] 范勐, 孙学文, 许志明, 赵锁奇. 渣油中溶于正庚烷但不溶于正戊烷沥青质性质分析[J]. 石油化工高等学校学报, 2011, 24(3): 8–12. (FAN Meng, SUN Xue-wen, XU Zhi-ming, ZHAO Suo-qi. Characterization of residu (C5-C7) asphaltene (soluble in n-heptane but insoluble in n-pentane)[J]. J Petrochem Univ, 2011, 24(3): 8–12.)
- [10] 蔡春芳, 邬光辉, 李开开, 陈利新, 李梅, 李宏涛. 塔中地区古生界热硫酸盐还原作用与原油中硫的成因[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(1): 44–48. (CAI Chun-fang, WU Guang-hui, LI Kaikai, CHEN Li-xin, LI Mei, LI Hong-tao. Thermochemical sulfate reduction and origin of sulfur in crude oils in palaeozoic carbonates[J]. Bull Mineral, Petrol Geochem, 2007, 26(1): 44–48.)
- [11] COOKSON D J, SMITH B E. One- and two-dimensional NMR methods for elucidating structural characteristics of aromatic fractions from petroleum and synthetic fuels[J]. Energy Fuels, 1987, 1(1): 111–120.
- [12] 吴帆, 彭朴, 陆婉珍. 烃类化合物NMR化学位移数据库及各类碳氢原子族化学位移统计分布[J]. 波谱学杂志, 1996, 13(4): 393–402. (WU Fan, PENG Pu, LU Wan-zhen. A database for NMR chemical shift of hydrocarbons and chemical shift distribution of each subgroup[J]. J Chin Mag Res, 1996, 13(4): 393–402.)
- [13] 洪琨, 马风云, 钟梅, 刘景梅, 莫文龙. 渣油重组分沥青质结构分析及其对临氢热反应过程生焦的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(3): 357–365. (HONG Kun, MA Feng-yun, ZHONG Mei, LIU Jing-mei, MO Wen-long. Analysis of asphaltene structure and its effects on the coking behavior in the process of hydrothermal cracking[J]. J Fuel Chem Technol, 2016, 44(3): 357–365.)
- [14] 张强, 孙昱东, 杨朝合, 王雪. 超声波处理对加氢反应前后沥青质单元分子结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(1): 48–54. (ZHANG Qiang, SUN Yu-dong, YANG Chao-he, WANG Xue. Effect of ultrasonic treatment on the unit structure of pre- and post-hydrotreating asphaltene[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, 42(1): 48–54.)
- [15] 孙昱东, 宋立飞, 韩忠祥, 王曜宸, 陶义. 固态¹³C-NMR表征渣油沥青质得结构组成[J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(6): 1149–1154. (SUN Yu-dong, SONG Li-fei, HAN Zhong-xiang, WANG Yao-chen, TAO Yi. Structure and composition characterization of asphaltene by solid-state¹³C-NMR[J]. Acta Pet Sin (Pet Process Sect), 2018, 34(6): 1149–1154.)