

# 格尔木混合原油中金属元素的赋存状态研究

李 扬<sup>1</sup>, 朱建华<sup>1\*</sup>, 武本成<sup>1</sup>, 党海平<sup>2</sup>, 李洪洋<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学化学科学与工程学院, 北京 102249;

2. 中国石油青海油田格尔木炼油厂, 青海 格尔木 816000)

**摘 要:**以格尔木混合原油为研究对象, 首先测定了混合原油的密度、粘度、含水量以及金属元素含量等基本物性, 在此基础上通过溶剂萃取及抽提等手段, 重点研究了混合原油中金属元素的赋存状态。结果表明: 格尔木混合原油中的钠主要以水溶性盐形式存在, 而铁、钙、铜和镍四种金属元素大部分为油溶性金属化合物; 其中, 主要以水溶性无机盐形式存在的钠占到 93%; 以水溶性无机盐形式存在的钙占总钙量的 33.3%, 37.1% 的钙以石油酸盐形式存在; 33.4% 的铁以无机盐及石油酸盐形式存在, 66.6% 的铁以卟啉与非卟啉化合物形式存在; 铜主要以卟啉及非卟啉形式存在; 镍主要以卟啉及非卟啉化合物形式存在, 其中卟啉类镍占 52.6%, 非卟啉类镍占 36.0%。

**关键词:**混合原油; 赋存状态; 萃取抽提; 金属卟啉

**中图分类号:**TE622.1+3

**文献标识码:**A

## 0 引 言

原油中的金属元素种类达 45 种之多, 这些金属元素对原油的加工, 尤其是对原油的催化加工过程影响很大<sup>[1-3]</sup>。为了减缓原油中的金属元素对原油二次加工过程, 如加氢裂化、催化裂化过程催化剂的毒害, 提高延迟焦化装置产品的品质, 必须有效地脱除原油中的金属元素。在开发原油脱金属技术时, 必须首先查明原油中金属元素的种类及各种金属元素在原油中的赋存状态, 但目前对原油中金属赋存状态的研究甚为少见, 根据现有的文献资料可知, 原油中的金属元素大体可分为金属的无机盐、有机盐以及高分子配合物三类<sup>[4]</sup>, 但对格尔木混合原油中金属元素赋存状态的研究迄今尚未见有报道。

原油中的一部分微量金属元素以水溶性无机盐类形态存在, 如钾、钠的氯化物, 这些金属盐类主要存在于原油乳化的水相中, 在原油脱盐过程中, 这些盐类可通过加破乳剂而被水洗除去<sup>[4-5]</sup>。另一些金属元素以油溶性的有机金属化合物或配合物形态存在, 如镍、钒、铁、铜等, 这些金属元素经蒸馏分离后, 少部分存在于馏分油中而大部分被富集于渣油中<sup>[6]</sup>。此外, 一些金属元素还可能以极细的矿物微粒形式悬浮于原油中。在经过脱盐

脱水处理的原油中, 微量金属元素主要以有机金属化合物或配合物形态存在, 具体存在形态可能有多种, 如与碳原子以化学键结合, 形成有机石油酸盐; 与氧、氮、硫原子形成配合物; 形成金属卟啉配合物等<sup>[7-9]</sup>。研究较多的是镍、钒等与卟啉形成的金属卟啉配合物<sup>[10]</sup>。

本论文详细研究了格尔木混合原油中金属元素的赋存状态, 重点考察了混合原油中水溶性金属元素和油溶性金属元素的比例, 以及石油酸盐类、卟啉类和非卟啉类金属元素的含量, 为混合原油中金属元素的脱除提供指导。

## 1 实验部分

### 1.1 油样和分析仪器

格尔木混合原油样品为格尔木炼厂提供的管输原油和冷湖原油按照 40:1(m/m)混合而成, 其物性列于表 1 中。混合原油的密度采用沈阳玻璃计器厂生产的 SY-II 型石油比重计测定, 测定方法依据 GB/T 1884 2000; 粘度采用中国大连石油仪器厂制造的 DSY-004 型运动粘度测定器进行测定, 测定方法参照 GB11137-89; 原油中的金属元素种类及其含量, 采用美国 PE 公司的 PE 4300 型等离子发射光谱进行测定, 测定方法依据 ASTM D4951。

收稿日期:2008-07-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20576075)

作者简介:李 扬(1982-), 男, 山东东营人, 硕士研究生, 研究方向:原油预处理脱金属及改质。

指导老师:朱建华, 教授, 博士生导师, 研究方向:化学反应工程、强化分离工程及稠油深度预处理脱金属。

表 1 格尔木混合原油的物性数据  
Table 1 The properties of Geermu mixed crude oil

项目	数值
密度 (20 ℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8551
运动粘度/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	
40 ℃	29.21
80 ℃	7.01
含水质量分数/%	痕量
含盐量(NaCl)/(mg·L <sup>-1</sup> )	102
灰分质量分数/%	0.037
酸值 KOH/(mg·g <sup>-1</sup> )	1.40
元素分析(质量百分数)/%	
C	83.67
H	13.02
N	0.24
S	0.51
组分分析(质量百分数)/%	
蜡	14.37
胶质	8.60
沥青质	0.32
金属元素含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	
Fe	6.0
Ni	11.4
Cu	1.2
V	0.2
Na	18.5
Ca	2.7
Mg	0.2

## 1.2 实验方法

1.2.1 蒸馏水萃取法 称取一定量的混合原油样品,选用环己烷作为溶剂,按照每克原油加入 5 mL 环己烷的比例稀释.将稀释后的混合原油转入分液漏斗中,并加入一定量的蒸馏水和丙酮,充分振荡后,自然沉降 6 h 使油水两相完全分离,然后排出分液漏斗下部的水相.分液漏斗中的油相则重复上述操作,用蒸馏水连续萃取三次,每次放水速度要慢,并采用间歇操作.油相在脱除环己烷溶剂后测定其金属元素含量,即为蒸馏水萃取后混合原油样品中的金属元素含量.

1.2.1 酸性水萃取法 称取一定量的混合原油样品,选用环己烷为溶剂,按照每克原油加入 5 mL 环己烷的比例进行稀释.将稀释后的混合原油转入分液漏斗中,并加入一定量质量浓度为 1% 的硫酸水溶液,充分振荡后,自然沉降 6 h 以上使油水两相完全分离,然后排出分液漏斗下部的水相.重复加硫酸水溶液,然后分层、分水 3 次,需要注意的是,每次放水速度要慢,并采用间歇操作.最后脱除油相中的环己烷溶剂,测定酸性水萃取后油样中金属元素的含量,即为酸性水萃取后混合原油样品中的金属元素含量.

1.2.1 乙腈抽提法 石油卟啉在石油中的含量较低,且存在许多对分析鉴定有干扰的物质,如胶

质和沥青质类物质.因此,要研究原油中卟啉类金属元素的赋存状态,需将石油卟啉与母体物质分离,并将其提纯,溶剂萃取法是常用的一种方法.溶剂萃取法是一种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金属卟啉的溶解度较大,同时对沥青质的溶解度尽可能小.常用的溶剂有乙腈、DMF、甲醇及吡啶等,其中乙腈和 DMF 的效果较好.在实验操作中,为提高萃取效率,经常采用将油样分散在固体,如纤维素、氧化铝、硅藻土等表面、分多次萃取或使用 Soxhlet 抽提器萃取.徐海等<sup>[11]</sup>将辽河减压渣油分散在中性氧化铝上,通过 Soxhlet 抽提器,对甲醇、乙腈以及二甲基甲酰胺三种溶剂抽提镍卟啉的效果进行了对比考察,结果发现乙腈的抽提效果最好.溶剂萃取法的优点是能完好无损地使金属卟啉化合物与母体物质分开,缺点是操作烦杂,费时太多.

具体的实验步骤为:用电子天平称量 10 g 的混合原油油样,用 50 mL 氯仿完全溶解,加入 20 g 粒径 0.075~0.150 mm 的中性氧化铝,搅拌均匀,吸附 12 h 后除去溶剂,将氧化铝粉末转移至滤纸上,放入 Soxhlet 抽提器中,用 100 mL 乙腈萃取 12 h,然后蒸出溶剂,并对萃取物中的金属元素含量进行测定.

## 1.3 实验结果

1.3.1 蒸馏水萃取样品 为了查明混合原油中所含的水溶性和油溶性金属元素的比例与性质,利用蒸馏水对混合原油进行萃取,然后对分离得到的油相中金属元素的含量进行测定.表 2 为经蒸馏水萃取后混合原油中的金属元素含量数据.

表 2 蒸馏水萃取后混合原油中的金属元素含量  
Table 2 The metallic element content in processed oil sample with extraction of distillate water

样品	金属元素含量/(μg·g <sup>-1</sup> )				
	Ca	Na	Fe	Cu	Ni
混合原油	2.7	18.5	6.0	1.2	11.4
蒸馏水萃取后油样	1.8	1.3	5.0	1.2	10.7

经蒸馏水萃取后,混合原油中的金属元素量占原油样中该金属元素总量的质量百分数  $w_1$ ,按下式进行计算:

$$w_1 = \frac{W_1 m_1}{W m} \times 100\%$$

式中:  $W_1$ —蒸馏水萃取后混合原油样品中的金属元素含量, μg/g;

$W$ —混合原油中金属元素的含量, μg/g;

$m_1$ —蒸馏水萃取后样品的总质量, g;

$m$ —混合原油样品的总质量, g.

根据表 2 中的测定结果及上述公式,计算出

经蒸馏水萃取后油样中金属元素含量占原油样中相应金属含量的比例,如表 3 所示。

表 3 蒸馏水萃取后混合原油中的金属元素量占原样中相应金属元素总量的质量百分数

Table 3 The proportion of metallic element content in proccssed oil sample with extraction of distillate water compared with the total content in mixed crude oil

样品	$w_1/\%$				
	Ca	Na	Fe	Cu	Ni
蒸馏水萃取后油样	66.7	7.0	83.3	100.0	93.9

由表 3 中的数据可以看出,经蒸馏水萃取后,混合原油中仅有 7.0% 的钠元素存在于油相中,这表明原油中金属元素钠主要以水溶性无机盐形式存在;仍有 66.7% 的钙和 83.3% 的铁存在于油相中,这表明原油中大部分钙和铁以油溶性化合物形态存在。而利用蒸馏水萃取后样品中镍和铜的含量分别占到混合原油原样中的 93.9% 和 100%,这表明原油中的金属元素镍和铜几乎全部以油溶性化合物形态存在,并且几乎不会在水中电离。所以可以预测:利用常规的电脱盐装置可脱除原油中大部分的钠和部分的钙,但难以脱除原油中主要以油溶性化合物形态存在的金属元素铁、铜和镍。

1.3.2 酸性水萃取样品的测定结果如表 4 所示。经酸性水萃取后混合原油中的金属元素量占原油样中相应金属元素总量的质量分数  $w_2$  的计算方法参照 1.3.1,结果如表 5 所示。

表 4 酸性水萃取后混合原油中的金属元素含量  
Table 4 The metallic element content in processed oil sample with extraction of acid water

样品	金属元素含量/ $(\mu\text{g}^{-1} \cdot \text{g})$				
	Ca	Na	Fe	Cu	Ni
混合原油	2.7	18.5	6.0	1.2	11.4
酸性水萃取后油样	0.8	0.0	4.0	1.1	10.1

表 5 酸性水萃取后混合原油中的金属元素量占原样中相应金属元素总量的质量百分数

Table 5 The proportion of metallic element content in processed oil sample with extraction of acid water compared with the total content in mixed crude oil

样品	$w_2/\%$				
	Ca	Na	Fe	Cu	Ni
酸性水萃取后油样	29.6	0.0	66.7	91.7	88.7

由表 5 中的数据可知,经过酸性水萃取后,钠元素已被完全脱除,另外不但水溶性的钙和铁被完全脱除,而且在萃取过程中部分油溶性的钙和铁也被从油相转移到水相,可见钙和铁的有机盐类在原油中并不稳定,在酸性条件下,有机盐中的

金属离子容易被置换出来,可达到脱除混合原油中部分油溶性金属元素的目的,尤其是以石油酸盐形式存在的金属元素。不过仍有 66.7% 的铁、91.7% 的铜以及 88.7% 的镍存在于油相中,可知酸性水溶液难以脱除这部分金属元素。

1.3.3 乙腈抽提后样品分析 分离卟啉的方法可分为两类:萃取法和色谱法<sup>[11-12]</sup>。本实验采用溶剂萃取法进行金属卟啉的分离提取,选取乙腈为萃取溶剂,对混合原油的萃取效果如表 6 所示。

表 6 乙腈溶剂对混合原油的萃取结果  
Table 6 The extraction results of oil sample by acetonitrile

样品	金属元素含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			占原样中相应金属元素总量的比例/%		
	Ni	Fe	Cu	Ni	Fe	Cu
乙腈萃取后油样	4.1	1.9	0.4	36.0	31.6	33.4

由表 6 中的数据可知,元素镍主要以卟啉形式存在于混合原油中,卟啉类镍占 52.6%,其余的镍以非卟啉化合物形式存在;35.0% 的铁元素及 58.3% 的铜元素以卟啉类化合物形式存在。

1.4 混合原油中以不同赋存状态存在的金属元素含量

根据上面的研究结果可知,在格尔木混合原油中,元素钠、铁、钙、铜和镍为 5 种主要的金属元素,表 7 显示了它们以不同赋存状态存在的含量分布。

表 7 以不同赋存状态存在的五种主要金属元素的含量分布

Table 7 The content distribution of five types of metallic element with different occurrence state

赋存状态	以不同赋存状态存在的金属元素占混合原油中相应金属元素总量的质量分数/%				
	Ca	Na	Fe	Cu	Ni
水溶性无机盐	33.3	93.0	16.7	0.0	6.1
石油酸盐	37.1	7.0	16.7	8.3	5.3
卟啉类化合物	29.6	0.0	35.0	58.3	52.6
非卟啉类化合物	0.0	0.0	31.6	33.4	36.0

由表 7 中的数据可知,在格尔木混合原油中,以水溶性无机盐形式存在的钙元素占其总量的 33.3%,37.1% 的钙元素以石油酸盐形式存在;元素钠主要以水溶性无机盐形式存在,为 93%;33.4% 的铁元素以无机盐及石油酸盐的形式存在,66.6% 的铁以卟啉与非卟啉化合物形式存在,其中卟啉类铁占 35.0%,非卟啉类铁占 31.6%;以石油酸盐形式存在的元素铜占 8.3%,91.7% 的元素铜以卟啉及非卟啉形式存在,其中卟啉类铜占 58.3%,非卟啉类铜占 33.4%;元素镍主要以卟啉及非卟啉化合物形式存在,其中卟啉类镍占 52.6%,非卟啉类镍占 36.0%,由于文献中尚未见

有元素镍以无机盐形式存在的报道,所以测得的以无机盐形式存在的 6.1% 的镍元素估计为测量误差. 以不同赋存状态存在的五种主要金属元素的含量分布如图 1 所示.

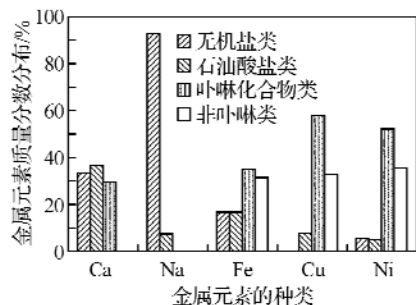


图 1 以不同赋存状态存在的五种主要金属元素的质量分数分布

Fig. 1 The content distribution of five mainly metallic elements with different occurrence state

## 2 结 语

a. 格尔木混合原油中的元素钠主要以水溶性盐形式存在,而铁、钙、铜和镍四种金属元素大部分以油溶性金属化合物形式存在;

b. 混合原油中水溶性钙占到总钙量的 33.3%,油溶性钙为 66.7%,而石油酸盐型的钙元素为 37.1%;

c. 混合原油中以无机盐及石油酸盐的形式存在的元素铁仅为 33.4%,而 66.6% 的铁以卟啉及非卟啉形式存在,且卟啉类铁占到 35.0%;元素镍主要以卟啉及非卟啉形式存在,其中卟啉类镍占 52.6%,非卟啉类镍占 36.0%;从上述的赋存状态来看,脱除元素铁和镍将较为困难;

d. 在酸性条件下,部分油溶性的金属元素可以发生相转移,因此在进行混合原油脱金属时,可

选择酸性物质的水溶液脱除部分油溶性的金属元素,尤其是脱除石油酸盐类的金属元素是可行的;

e. 对上述金属元素赋存状态的研究结果,将为格尔木混合原油的脱金属技术开发提供必要的指导.

## 参考文献:

- [1] 梁文杰. 石油化学[M]. 山东东营:石油大学出版社, 1995:53-58.
- [2] 陈俊武,曹汉昌. 催化裂化工艺与工程[M]. 北京:中国石化出版社,1995:269-270.
- [3] 李承烈,李贤均,张国泰. 催化剂失活[M]. 北京:化学工业出版社,1989:73-74.
- [4] 梁文杰. 重质油化学[M]. 山东东营:石油大学出版社,2000(1):212-213.
- [5] 柴之芳,祝汉民. 微量元素化学概论[M]. 北京:原子能出版社,1994:172-173.
- [6] 吕艳芬. 铁对催化裂化催化剂的危害及对策[J]. 炼油设计,2002,32(3):42-46.
- [7] Liu Guiling, Xu Xinru, Gao Jinsheng. Study on the deferrization and desalting for crude oils[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(4):918-923.
- [8] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 2 版. 北京:石油工业出版社,1988:346-347.
- [9] 吴江英,刘江平,翁惠新. 克炼减渣中钙化合物的特点[J]. 华东理工大学学报,2001,27(4):344-348.
- [10] 侯典国,汪燮卿. 我国一些原油中钙化合物分布及形态的研究[J]. 石油学报(石油加工),2000,16(1):54-59.
- [11] 徐海,于道永,隋秀华,等. 辽河减压渣油中卟啉的分离和分析[J]. 应用化学,2001,18(5):419-421.
- [12] 高涵,马波,王少军,等. 石油中镍、钒的研究进展[J]. 当代化工,2007,36(6):572-576.

(下转第 16 页)