

分析测试

委内瑞拉奥里常渣减黏前后高分辨质谱解析

张娜, 赵锁奇, 孙学文, 许志明, 史权, 徐春明
(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 负离子电喷雾-傅里叶变化离子回旋共振质谱仪(Neg ESI FT-ICR MS)具有超高的分辨率,可用于分析重油中杂原子化合物的组成及分布。运用 Neg ESI FT-ICR MS, 研究委内瑞拉奥里常渣减黏裂化反应前后杂原子化合物,建立了分子组成的解析方法。结果表明,常渣中 O₂ 类化合物的相对丰度最大,减黏产物中 N₁ 类化合物的相对丰度最大。不同缩合度,质荷比小的 O₂ 类化合物减黏裂化反应后显著增加。委内瑞拉常渣及其减黏产物中相对丰度最强的 O₂ 类化合物均是双环环烷酸。减黏裂化反应使得 O₂ 类化合物发生了裂化反应,生成碳数更少、分子质量更小的化合物。

关键词: 委内瑞拉常渣;减黏裂化;杂原子化合物;负离子电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱

中图分类号:TE622.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0089-04

An analysis of visbreaking of Venezuela AR by ultrahigh-resolution Neg ESI FT-ICR MS

ZHANG Na, ZHAO Suo-qi, SUN Xue-wen, XU Zhi-ming, SHI Quan, XU Chun-ming

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (Neg ESI FT-ICR MS) is used to analyze heteroatomic compounds and their distribution in heavy oil. An accurate molecules identification method has been established to obtain heteroatomic compounds transformations after the visbreaking of Venezuela AR. The results indicate that the highest relative abundance is O₂ class in Venezuela AR and that of N₁ in visbreaking product (VB). Different condensation degree and the small m/z of O₂ compound sharply increases after visbreaking. Bicyclic naphthenic acid is the main O₂ compounds in Venezuela AR and VB, and the condensation degree of which is low. O₂ compounds in Venezuela AR occur in cracking reaction and smaller carbon number and molecular weight compounds are generated then.

Key words: Venezuela AR; visbreaking; heteroatomic compound; Neg ESI FT-ICR MS

近年来,随着能源需求的进一步加大,轻质油品的减少,重油的加工及利用逐渐成为研究热点。与常规原油相比,重油在结构和组成上更为复杂,其中含有的杂原子化合物给进一步加工带来很多不利因素^[1]。电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(ESI FT-ICR MS)的出现,使得人们可以从分子尺度上认识重油,现已在生物、医药、石油等行业取得了突破性的进展^[2-4]。虽然它在重质油方面的研究成果有限,但是因其突出的优势,仍然将重油分子组分的研究推向了一个新的高度。2002年, Kuangnan Qian 用负离子 ESI FT-ICR MS 确定了重油中 3 000 多个化合物的元素组成^[5]。2006年, Geoffrey C. Klein^[6]用正/负离子 ESI FT-ICR MS 研究了原油

各窄馏分中难以加氢处理的杂原子化合物类型,含有 1 个氮原子的化合物难以除去。2009年, Donald F. Smith 等用负离子 FT-ICR MS 研究了热处理温度对加拿大沥青 HVDO 中有机酸的影响,说明了酸值减少是由于环烷酸的降解和部分低沸点组分的气化^[7]。对于减黏产物反应前后酸性化合物的分析,目前国内外尚未见报道。委内瑞拉奥里超稠油具有超高的黏度和较高的杂原子(硫、氮和氧)含量,使其难于输送及加工。减黏裂化是经济的降黏改质途径^[8]。运用 ESI FT-ICR MS 解析委内瑞拉常渣及其减黏产物,可以从分子层次上认识减黏裂化反应。

收稿日期:2009-11-17

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2010CB226901);国家自然科学基金资助项目(20676148)

作者简介:张娜(1980-),女,博士生;赵锁奇(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为重质油化学与加工,010-89733743, sqzhao@cup.edu.cn。

1 实验部分

1.1 样品制备

在确定的反应条件下,委内瑞拉奥里常渣在高压反应釜内进行减黏裂化反应得到减黏产物。分别取常渣及减黏产物约 10 mg 溶于 1 mL 甲苯中,取其中 25 μL 用 $V(\text{甲苯}):V(\text{甲醇})=1:1$ 的混合溶液稀释至 1 mL,加入 15 μL 质量分数 28% NH_4OH ,轻轻振荡使其混合均匀,放置待分析。

1.2 仪器分析条件

使用仪器为 Bruker 公司 Apex Ultra 型 FT-ICR MS,磁场强度 9.4 T。ESI 源,负离子模式,极化电压 +2 500 V,进样速度 8 $\mu\text{L}/\text{h}$,采集质量范围 450 ~ 1400,采样点数 1 M,采集 128 次,激发衰减 10 dB。

2 结果与讨论

2.1 Neg ESI FT-ICR MS 谱图

委内瑞拉奥里常渣的 Neg ESI FT-ICR MS 谱图见图 1,从 m/z 200 到 m/z 800,600 个质量单位范围内,同时存在 5 000 多个质谱峰,使委内瑞拉奥里常渣组分质谱峰实现了完全分离。同时烃类化合物在电喷雾(ESI)电离源中不产生电离,负离子模式下,ESI 对酸性非烃化合物具有非常好的选择性,由于重油样品未经任何分离处理,得到的组成信息能够更好地反映这些化合物在重油中的组成与分布。

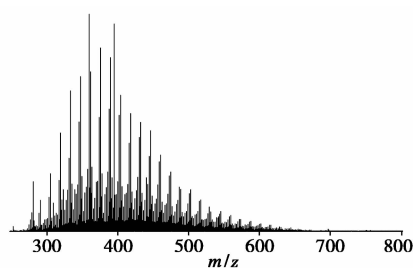


图1 委内瑞拉奥里常渣的
Neg ESI FT-ICR MS 谱图

2.2 Neg ESI FT-ICR MS 谱图分析

石油组分 ESI FT-ICR MS 谱图处理,采用 Kendrick 质量代替 IUPAC 质量对谱图进行初步分类^[9]。

$$\text{Kendrick Mass} = \text{IUPAC Mass} \times 14/14.01565 \quad (1)$$

$$\text{KMD} = (\text{Kendrick Nominal Mass} - \text{Kendrick Exact Mass}) \quad (2)$$

质量转换后相同类型的化合物具有相同的“质量亏损”(KMD)值,在 KMD 图中通过相互平行的多条水平线将不同类型化合物直观地区分出来。经过初步分类后的谱图,根据准确相对分子质量计算质谱峰的元素组成和原子个数^[10]。通过相对分子质量计算分子式的前提是准确的相对分子质量,并根据石油化学的基本常识及对谱图的不断解析和验证,对元素原子个数加以限制,如 C 不大于 100, H 不大于 200, O 不大于 4, N 和 S 不大于 3。解析后的谱图所得到的化合物类型的准确性,根据如下原则确定:①分析得到的一类化合物要集中分布,随着碳数的分布呈现高斯分布或者 γ 分布;②丰度较强的质谱峰存在对应的 ^{13}C 同位素有 1 个甚至达到 2、3 个, ^{13}C 同位素峰的丰度是比例符合自然界的丰度。

委内瑞拉常渣鉴定出的化合物 KMD 分布图如图 2 所示,质谱峰分布主要集中在 KMD 介于 0 ~ 0.4 的区间。依据上述方法解析谱图,鉴定出了 O_2 、 O_1 、 O_3 、 N_1 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 N_3 、 N_3O_1 、 N_2 、 N_2O_1 、 S_1 、

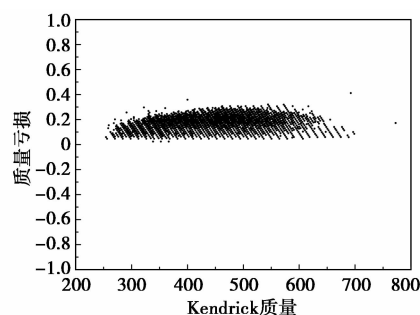


图2 委内瑞拉常渣 KMD 分布图

(上接第 88 页)

参考文献

- [1] 徐承恩. 催化重整工艺与技术[M]. 北京:中国石化出版社,2006.
- [2] Baker R T K, Harris P S. Chemistry and physics of Carbon[M]. New York: Dakker, 1978.
- [3] Hofe L J E, Sterling E, McCartney J T. Structure of the carbon deposited from carbon monoxide on iron, cobalt, and nickel[J]. J Phys

Chem, 1995(59):1153.

- [4] Oberlin A, Endo M, Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition[J]. J Crystal Growth, 1976, 32:335.
- [5] Baker R T K, Chludzinski Jr J J. Filamentous carbon growth on nickel-iron surfaces[J]. J catalysis, 1980, (64):464.
- [6] Baker R T K, Yates D J C. Filamentous Carbon Formation over Iron Surfaces[C]//Coke Formation on Metal Surfaces. New York:1981.
- [7] Bennett M J, Chaffey G H, Myatt B L, et al. Inhibition by Sulfur Poisoning of the Heterogeneous Decomposition of Acetone[C]//Coke Formation on Metal Surfaces. New York:1981. ■

O_1S_1 、 O_2S_1 、 O_3S_1 、 N_1S_1 、 N_2S_1 、 N_1S_2 等类型的化合物。委内瑞拉常渣及其减黏产物 (VB) 中鉴定出的化合物的相对丰度 (含同位素峰) 分别占总质谱峰丰度的 93% 和 86%, 识别率较高, ESI FT-ICR MS 可以分析重油中的杂原子化合物的组成及分布。

由图 3 可见, m/z 359.29584 的分辨率高达 30 多万, m/z 359 的质量单位内可以识别出 19 个质谱峰, 其中鉴定出 15 个质谱峰, 确定了 O_2 、 O_1 、 O_3 、 S_1 、 O_1S_1 、 O_2S_1 、 N_2O_1 类化合物及 N_1 和 O_2 类化合物的同位素峰。说明 ESI FT-ICRMS 具有超高的质量分辨率。负离子模式下石油中的酸性化合物可以选择性电离, 非碱性氮化物也可以在负离子模式下电离, 虽然电离选择性不强, 但非碱性氮化物在石油组分中的含量一般远高于石油酸, 因此负离子质谱图上可以看到大量环烷酸和非碱性氮化物的质谱峰。综上所述, ESI FT-ICR MS 可在分子层面上实现对重油这种复杂体系的分析。

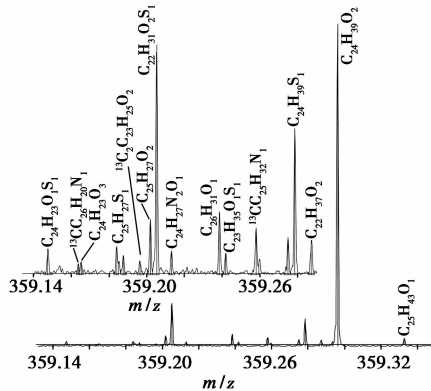


图3 委内瑞拉奥里常渣 Neg ESI FT-ICR MS 局部放大图

2.3 减黏前后杂原子化合物变化

委内瑞拉奥里常渣及其减黏产物中各类杂原子化合物的相对丰度见图 4, 常渣中 O_2 类化合物的

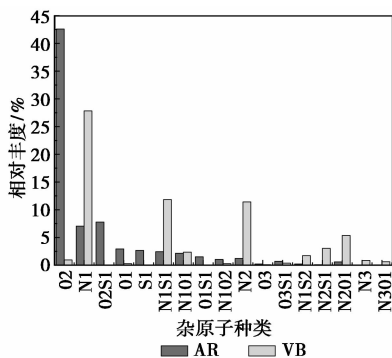


图4 委内瑞拉奥里常渣及其减黏产物杂原子化合物变化图

相对丰度最大, 为 42.59%, 减黏裂化反应后, O_2 显著减少, 仅为 0.98%; 减黏产物中 N_1 类化合物的相对丰度最强, 为 27.83%。

由于负离子模式下, ESI 对酸性非烃化合物具有非常好的选择性, 石油中的环烷酸可以从复杂的烃类基质中选择性电离, 下面将分析 O_2 类化合物。

2.4 O_2 类化合物分析

2.4.1 减黏前后 O_2 的 Neg ESI FT-ICR MS

由图 5 可见, m/z 360 附近及质核比更大处委内瑞拉常渣中不同缩合度 O_2 类化合物减黏后消失, 而 m/z 266 附近减黏后不同缩合度 O_2 类化合物显著增加, 初步推断, 减黏裂化反应使得 O_2 类化合物发生裂化反应。同时由图 4 可知, 减黏后含氧的化合物除了 N_2O_1 类化合物明显增加外, 其他类型含氧化合物都有所减少, O_2 类化合物显著减少, 说明常渣中 O_2 类化合物减黏裂化反应过程中发生了裂化反应, 少部分发生降解, 因此, 减黏裂化反应后, 质核比小的不同缩合度 O_2 类化合物显著增加。

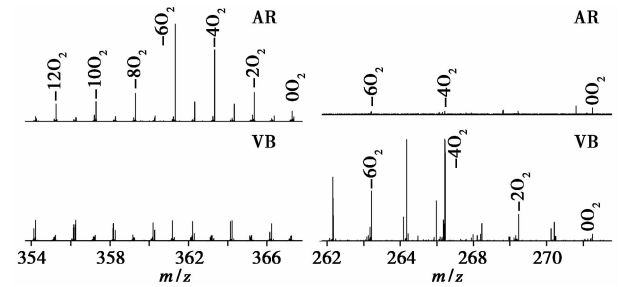


图5 减黏前后 O_2 的 Neg ESI FT-ICR MS 局部放大图

2.4.2 不同缩合度 O_2 类化合物分布

委内瑞拉常渣 O_2 类化合物的不同缩合度分布见图 6, 石油中 O_2 类化合物主要是环烷酸, 其中缩合度 0 为脂肪酸。由图 6 可见, 其中缩合为 -4 和 -6 的 O_2 相对丰度较强, 委内瑞拉常渣的酸性化合物主要为双环环烷酸, 其次是 3 环环烷酸。

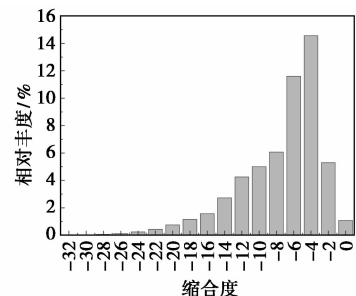


图6 委内瑞拉常渣不同缩合度 O_2 类化合物分布

由图7可见,缩合度为-4的相对丰度最高,委内瑞拉常渣减黏产物中, O_2 类化合物主要是双环环烷酸。常渣及其减黏产物中相对丰度最高均是双环环烷酸,说明 O_2 类化合物的缩合程度较低。

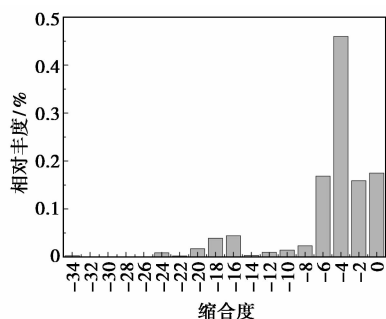
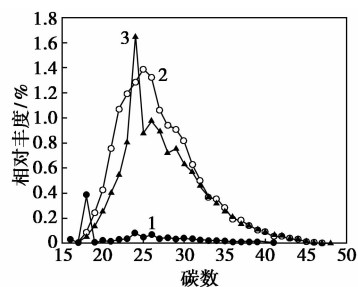


图7 委内瑞拉常渣减黏产物不同缩合度 O_2 类化合物分布

2.4.3 不同缩合度 O_2 类化合物碳数分布

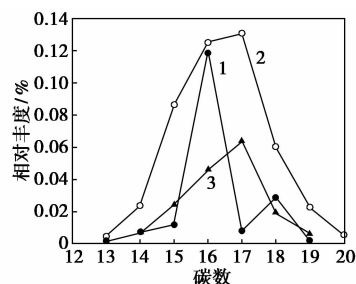
委内瑞拉奥里常渣 O_2 类化合物碳数分布见图8,委内瑞拉常渣中相对丰度最强的双环环烷酸,主要集中在 $C_{20} \sim C_{30}$ 之间,次强的3环环烷酸,主要集中在 $C_{22} \sim C_{30}$ 之间。缩合度为0的脂肪酸相对丰度较低,远低于2,3环环烷酸。



1—缩合度为0;2—缩合度为-4;3—缩合度为-6

图8 委内瑞拉常渣 O_2 类化合物碳数分布

减黏后 O_2 类化合物相对丰度显著降低,见图9,但其中相对丰度最强的双环环烷酸,碳数分布为 $C_{13} \sim C_{20}$ 。3环环烷酸碳数分布为 $C_{13} \sim C_{19}$ 。委内瑞拉



1—缩合度为0;2—缩合度为-4;3—缩合度为-6

图9 委内瑞拉常渣减黏产物 O_2 类化合物碳数分布

常渣 O_2 类化合物中相对丰度较强的2,3环环烷酸,减黏后碳数减小,说明减黏裂化反应使得 O_2 类化合物裂化,生成碳数更少,分子质量更小的化合物,其中 $Z=0$ 的羧酸与环烷酸的相对丰度之比,较原料中大幅度提高,表明环烷酸有部分生成了小分子羧酸。

3 结语

负离子电喷雾-傅里叶变化离子回旋共振质谱仪可以用于分析重油中杂原子化合物的组成及分布。环烷酸是委内瑞拉常渣石油酸的主要成分,非碱性氮是委内瑞拉常渣减黏产物的主要成分。常渣及减黏产物中 O_2 类化合物的缩合程度均较低。常渣中的 O_2 在减黏裂化反应过程中发生了裂化反应,生成碳数更少、分子质量更小的化合物,小部分发生降解。

参考文献

- [1] 梁文杰. 重质油化学[M]. 东营:石油大学出版社,2000:146-150.
- [2] Mark P B, John V H, Kerry M P, *et al.* Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of principal components in oil-sands naphthenic acids[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 10:51-59.
- [3] Kuangnan Qian, Winston K R. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuel, 2001, 15:1505-1511.
- [4] John V H, Kerry M P, Mark P B, *et al.* Characterization of naphthenic acids from athabasca oil sands using electrospray ionization: the significant influence of solvents[J]. Anal Chem, 2007, 79: 6222-6229.
- [5] Christine A H, Ryan P R, Alan G M, *et al.* Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33:743-759.
- [6] Geoffrey C K, Ryan P R, Alan G M. Identification of hydrotreatment-resistant heteroatomic species in a crude oil distillation cut by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry[J]. Fuel, 2006, 85:2071-2080.
- [7] Donald F S, Ryan P R, Parviz R, *et al.* Effect of thermal treatment on acidic organic species from athabasca bitumen heavy vacuum gas oil, analyzed by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry[J]. Energy & Fuel, 2009, 23:314-319.
- [8] 谢传欣, 齐玉台, 孙大勇, 等. 减黏裂化工艺技术进展(II):减黏裂化工艺技术进展及发展趋势[J]. 抚顺石油学院学报, 2000, 20(2):3-8.

(下转第96页)

上。碳纳米管油墨是由碳纳米管糊状物与一种能够在低温 ($< 100^{\circ}\text{C}$) 下挥发且无残留的挥发性油墨混合而成。

碳纳米管油墨由于其独特的电子和光学特性,因此在各种印刷电子领域,如柔性电路、传感器、显示器、射频识别标签及其他方面均具有潜在应用前景。

Chemical Engineering, 2010, 117(2):12
(史素青 译)

可提高气升式生物反应器性能的 微气泡发生器

英国谢菲尔德大学 (University of Sheffield) 与捷克斯洛伐克科学院 (Academy of Sciences of the Czech Republic) 合作开发了一种能够产生微气泡的流体振荡驱动装置,用于改善气升式环流生物反应器 (ALBs) 的性能,该装置已经申请了专利保护。谢菲尔德大学化学与过程工程学院的教授 Zimmerman Will 指出,流体振荡驱动微气泡发生器较传统喷射系统节约高达 18% 的能量,气泡直径较小 (直径为 $20\ \mu\text{m}$, 喷射系统的为 $1\sim 3\ \text{mm}$), 传质速率提高了 50 倍。

流体振荡驱动微气泡发生器由一个流体喷射偏转放大器和一个反馈环路系统组成,其中偏转放大器由大量聚甲基丙烯酸酯 (PMMA) 板和激光铣削的空腔构成。空气送入放大器空腔并偏转成一个叉型或 Y 型通道,2 根叉管之间由一根长度可调的管道组成反馈环路,将振荡频率控制在 $1\sim 100\ \text{Hz}$ 内。空气脉冲由其中一根叉管流经微型喷嘴,然后进入环流生物反应器末端的分布器内。

250L 的原型环流生物反应器中,流体振荡驱动微气泡发生器产生的酵母菌体量比稳态流动产生的酵母菌体量高 15%。工业合作伙伴正在研究该微气泡

发生器在其他方面的应用,包括污水处理中的曝气、浮选去除废水中固体、等离子体微反应器及氧化反应过程中的臭氧量以及生物燃料制备过程中产生微藻时的 CO_2 量等。最后一个例子中,采用流体振荡驱动微气泡发生器不仅使 CO_2 微气泡溶解速度较快,而且还可去除对藻类有害的 O_2 ,保持悬浮液混合状况良好,每天鼓入剂量为 5% (体积分数的) CO_2 (N_2) 1 h,比传统微泡发生器产生的藻类微生物量提高了 30% 左右。

Chemical Engineering, 2010, 117(2):13
(史素青 译)

生物质-汽油转化工艺的试用

Ensyn 公司与霍尼韦尔公司旗下的 UOP 公司合作成立了合资企业 Envergent Technologies 公司,该合资公司将在美国特索罗石油公司 (Tesoro Corp.) 位于夏威夷 Kapolei 的石油精炼厂投建一个由纤维素生物质生产运输燃料的示范装置,并于 2014 年开始运营,计划每年生产 22 000 gal (1 gal = 3.785 L) 的生物质燃料,主要是汽油,也有少量的柴油燃料。

Envergent Technologies 公司将利用 Ensyn 公司的快速热处理技术 (RTP) 和 UOP 公司的加氢处理技术,对农业废料、纸浆、纸张、木质生物质、藻类以及专用能源作物如柳枝稷和高粱等纤维素原料进行处理。快速热解步骤中,生物质在循环输送的流化床反应器中,于无氧条件下由热沙快速加热到 500°C 左右。在此条件下将生物质气化,然后迅速淬灭,得到质量分数为 65% ~ 75% 的热解油,附加炭和不凝气体可用作燃料。保留时间为 2 s 左右。

生物油 (包括热解油) 的缺点是含有 10% ~ 40% 的氧气,而石油基本上不

含氧气,并且水分含量较高。UOP 工艺在二段加氢处理方案中解决了这些问题; H_2 与 O_2 于第一步中形成水,然后将所有水以水汽方式除去;部分成品油在第二步中升级为汽油和柴油运输燃料。该项目获得美国能源部 (DOE) 2 500 万美元的资助。

Chemical Engineering, 2010(, 117(2):11
(史素青 译)

绿色水泥的扩大化生产

Celitement 有限公司将于 2010 年夏季投建一个中试工厂,生产一种名为 Celitement 的绿色水泥。该厂将建于德国 Karlsruhe 理工学院 (KIT) 北校区,于 2011 年开始投产,届时将采用 KIT 首次开发的工艺,日产 Celitement 水泥 100 kg。

首先,将石灰石、沙子 (Ca 和硅的摩尔比为 0.5 ~ 2.0) 以及水在高压釜中于 $180\sim 210^{\circ}\text{C}$ 、 $1\sim 2\ \text{MPa}$ 条件下转化为硅酸钙水化物。产品干燥后与第 2 种硅酸盐成分混合,通过活性铣削过程转化为 Celitement 水泥,这是一种活性含水硅酸钙。添加剂可用于控制水化程度和最终产品的质量。

该工艺制备硅酸盐熟料的操作温度比传统的工艺 (高达 $1\ 450^{\circ}\text{C}$) 低,能源消耗仅为传统工艺的一半左右,相应地, CO_2 的排放量也降低。该工艺所用石灰量非常少,产品的粘合剂可以像普通硅酸盐水泥一样处理。加水进行水化,形成了唯一产物水合硅酸钙 ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$)。水泥成分的均一性使固化时间和产品质量易于控制。由于硅酸盐单元之间高度交联且孔隙率低,因此具有良好的耐久性和耐磨性。

Chemical Engineering, 2010, 117(2):12
(史素青 译)

(上接第 92 页)

[9] Zhigang Wu, Ryan P R, Alan G M, *et al.* Comparative compositional analysis of untreated and hydrotreated oil by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J].

Energy & Fuel, 2005, 19(3):1072 - 1077.

[10] Audi G, Wapstra A H, Thibault C. The AME2003 atomic mass evaluation: II. Tables, graphs and references [J]. Nuclear Physics A, 2003, 729:337 - 676. ■