

# 胜利油田稠油组分的光谱法研究

关润伶, 朱红\*

北京交通大学理学院化学所, 北京 100044

**摘要** 用红外光谱, 紫外光谱及同步荧光光谱对胜利油田稠油中的沥青质和胶质进行了分析。红外光谱分析结果表明, 胶质、沥青质分子含有可形成氢键的羟基、胺基、羧基、羰基等极性基团, 说明原油中胶质分子之间、沥青分子之间及二者相互之间有强烈的氢键作用, 具有很强的极性。通过紫外吸收光谱及同步荧光光谱的测定, 并与模型化合物的紫外吸收特征峰及荧光光谱的特征峰相比较, 结果表明, 芳香单片是研究稠油中胶质、沥青质组分结构的最基本单位。单元芳香片中芳香环的个数以3~4个环为主, 共轭芳香环的排列形式主要为“线性排列”, 即渺位缩合。但胶质和沥青质的结构也存在着差异, 即胶质中主要含有3~4个环的共轭芳香片, 而沥青质中含有少量多于5个环的共轭芳香片, 并且这些共轭芳香片有部分“面性排列”, 即迫位缩合。

**关键词** 稠油; 沥青质; 胶质; 红外光谱; 紫外光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)11-2270-05

## 引言

稠油中各化学物质的组成与含量不仅决定稠油的低温流变性如凝点、粘度, 也决定稠油加入化学改性剂(降粘剂, 减阻剂等)后其低温流动性改变的效果。有必要对造成稠油粘度高度的主要组分沥青质和胶质的结构进行分析研究, 为稠油开采所用的化学改性剂如降粘剂等提供理论依据。

稠油的组分特别是重质组分(一般为沥青质和胶质)的结构十分复杂。前人作了大量的工作以寻求一种能反映重质组分的化学组成与结构的方法。其中以元素组成和分子质量为主要依据的密度法所计算的结构参数反映的是分子的整体结构<sup>[1, 2]</sup>。近几年, 稠油的化学结构已主要采用近代物理的分析方法, 核磁共振波谱、红外光谱、荧光光谱等逐渐成为研究稠油化学结构的重要手段。如在核磁共振波谱中采用改进的Brown-Ladner法计算的结构参数可以更好地理解稠油中重质组分结构单元的平均化学结构, 但在分析研究中有其局限性。

稠油中的色谱分离物对原油的性质起主要决定作用, 其中的沥青质与胶质的组分主要为大分子非烃化合物, 并含有硫、氮、氧等元素, 具有一定的极性。可利用红外光谱对沥青质与胶质进行分析, 从而判断分离物的极性。

紫外-可见吸收光谱是检测芳香化合物的常用方法<sup>[3]</sup>。

不同芳香环系对紫光谱特征吸收峰。荧光光谱法的灵敏度和选择性比紫外-可见吸收光谱高。同步荧光光谱法(SFS)<sup>[4]</sup>, 即把荧光分光光度计的激发光波长和发射光波长固定一个差值进行同时扫描, 其显著优点是对于多环芳烃化合物可提供一个窄的特征光谱峰<sup>[5]</sup>。根据SFS峰的波长可以定性分析多环芳烃的环数分布, 还可以定量测定混合物中某种特定的多环芳烃化合物<sup>[6-8]</sup>。SFS也可用于分析减压渣油各组分的环数分布<sup>[9]</sup>。

本文对胜利稠油的主要组分沥青质和胶质进行了荧光光谱分析研究, 结合其红外光谱、紫外光谱的分析结果, 提出了胜利稠油中沥青质与胶质的近似结构模型。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

原料: 胜利油田王庄稠油。试剂: 正庚烷, 苯, 甲苯, 乙醇、氯仿, 石油醚(沸点60~90℃)均为分析纯, 北京化学试剂公司; 氧化铝, 100~200目, 层析用, 0.15~0.76mm, 中性, 北京化学试剂公司。

### 1.2 测试仪器

红外光谱仪: Bruker EQUINOX55 傅里叶红外光谱仪, 分辨率为 $2\text{ cm}^{-1}$ , 检测器DTGS。固体试样用溴化钾压片, 液体试样涂在溴化钾盐片上测定。

收稿日期: 2006-08-02, 修订日期: 2006-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(50174054)资助

作者简介: 关润伶, 女, 1966年生, 北京交通大学理学院化学所在读博士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: zhuho128@263.net

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

紫外-可见光光度计: UV-2602, UNICO(上海)仪器有限公司, 参比液为甲苯, 胶质、沥青质的浓度为  $13.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

荧光光谱仪: SPEX-F212, 美国 SPEX 公司, 氯仿为溶剂, 溶液浓度控制在  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以内; 激发光和发射光狭缝宽度均为  $5 \text{ nm}$ , 激发光和发射光的波长差  $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$ , 扫描范围为  $250 \sim 650 \text{ nm}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原油分离物的红外光谱图及解析

图 1 与图 2 分别为稠油分离物沥青质与胶质的红外光谱图。表 1 为沥青质和胶质红外光谱吸收的峰归属。

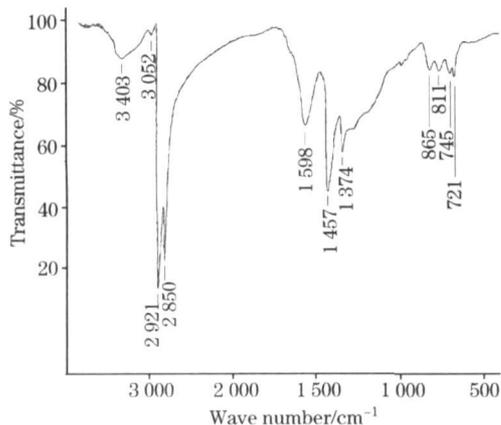


Fig 1 IR spectrum of asphaltene

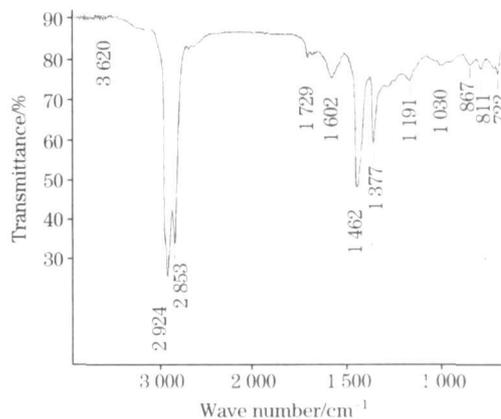


Fig 2 IR spectrum of resin

Table 1 FTIR bands of asphaltenes and resins

胶质(KBr 涂片)	沥青质(KBr 压片)	归属	可能的官能团
3 600~ 3 100(宽)	3 600~ 3 100(宽)	$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{NH}}$	—OH, —COOH, $\text{NH}_2$
3 000~ 2 850(很强)	3 000~ 2 850(很强)	$\nu_{\text{C-H}}$	$\text{CH}_3, \text{CH}_2$
1 730(弱)	1 690(弱)	$\nu_{\text{C=O}}$	COOH, COOR
1 602(中等)	1 598(中等)	$\nu_{\text{C=C}}, \beta_{\text{NH}}$	芳香环, 杂环, NHR
1 462(很强)	1 457(很强)	$\delta(\sigma)\text{CH}_2$	— $\text{CH}_2$ —
1 377(中等)	1 374(中等)	$\delta\text{CH}_3$	— $\text{CH}_3$
1 260(弱), 1 220(弱)	1 220(弱)	$\nu_{\text{C-O}}, \nu_{\text{C-N}}$	COOH, ArOH, Ar—NH
1 191(弱)	1 190(弱)	$\gamma_{\text{C-O}}$	$\text{R}_1\text{—O—R}_2$
1 030(弱)	1 040(弱)	$\nu_{\text{C-O}}, \nu_{\text{C-N}}$	$\text{R—OH}, \text{Ar—O—R}, \text{RCH}_2\text{—NH}_2$
867(弱), 811(弱)	865(弱), 811(弱)	$\nu_{\text{CH}}$	芳香环, 杂环
722(弱)	745(弱), 721(弱)	$\rho_{\text{CH}_2}$	— $\text{CH}_2$ —

注:  $\nu$ : 伸缩振动;  $\delta$ : 变形振动;  $\delta(\sigma)$ : 剪式振动;  $\beta$ : 面内弯曲振动;  $\rho$ : 面内摇摆振动;  $\nu_{\text{L}}$  面外变形振动

从表中可看出胶质、沥青质分子含有可形成氢键的羟基、胺基、羧基、羰基等, 因此原油中胶质分子之间、沥青分子之间及二者相互之间有强烈的氢键作用, 在红外光谱图上, 胶质、沥青质在  $4000 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  之间均显示出土丘状峰, 这是缔合状态的(即形成了氢键的)羟基或胺基吸收峰。所以稠油中的沥青质与胶质具有很强的极性。

### 2.2 胶质和沥青质的紫外光谱分析

#### 2.2.1 模型化合物的紫外光谱分析

各模型化合物最大紫外吸收特征峰位数据见表 2<sup>[10]</sup>。由模型化合物最大紫外吸收特征峰位可以看出, “线性排列”(渺位缩合)和“面性排列”(迫位缩合)为多环状共轭芳烃, 随分子环数的增加, 最大吸收峰向长波方向移动, 每多一个芳环最大吸收峰大约红移  $30 \text{ nm}$ , 烷烃取代基对最大特征吸收峰位的移动影响较小, 每多一个取代基约红移  $5 \text{ nm}$ , 一个  $-\text{CH}_2-$  基团足以将两个共轭生色团隔开, 受  $\pi$  电子离域程

度的影响, 最大紫外吸收峰位“线性”排列低于“面性”排列。从表 2 可以看出, 3 个芳香环排列的萘、菲等芳香结构的紫外吸收主要在  $250 \text{ nm}$  附近, 4 个芳香环排列的芳香结构的紫外吸收在  $280 \text{ nm}$  附近, 5 个芳香环排列的芳香结构的紫外吸收在  $300 \sim 400 \text{ nm}$  之间。

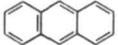
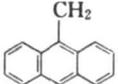
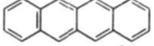
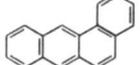
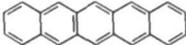
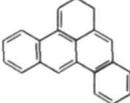
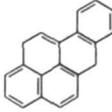
#### 2.2.2 沥青质胶质的紫外光谱分析

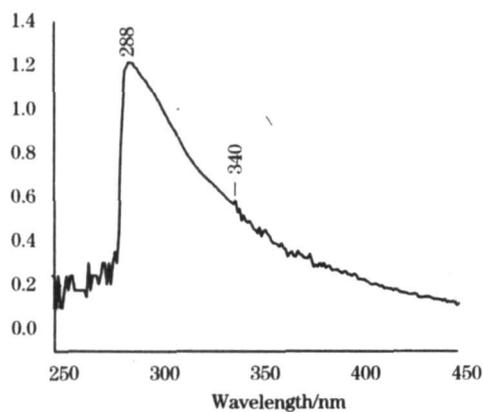
图 3 和图 4 为稠油沥青质、胶质的紫外光谱测定结果, 从模型化合物的紫外吸收特征峰位看, 引起  $250, 280 \text{ nm}$  附近吸收的 3~4 个环的芳香结构排列为“线性排列”, 即渺位缩合, 只有当紫外吸收峰位大于  $340 \text{ nm}$  时, 才出现“面性排列”, 即迫位缩合。由图 3 和图 4 所见, 胜利稠油中胶质、沥青质的最大紫外吸光度主要在  $280$  和  $290 \text{ nm}$  附近, 随波长的增加, 吸光度逐渐减小。二阶导数表明, 胶质与沥青质的紫外吸收在  $272, 283, 290, 337, 342, 349$  和  $379 \text{ nm}$  处有极小值, 因此, 可以判定胶质、沥青质中的芳香结构主要以萘、

菲、苯并蒽等“线性”排列,以 3~4 个芳香环为主的芳香片组成。由于胶质、沥青质在 340 nm 附近也有紫外吸收,说明它们含有少量多于 5 个环的芳香片,而沥青质在大于 340 nm

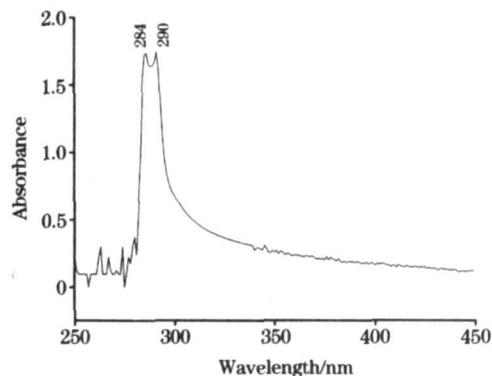
也有较高的吸光度,因此沥青质中芳香环有“面性排列”,即沥青质的化学结构应以渺位缩合为主,迫位缩合为辅。

**Table 2 Characteristic peak wavelengths of UV-spectra and synchronous fluorescence spectra of pure aromatics**

Model compounds	Structure of compounds	Number of rings	$\lambda_{\max}/\text{nm}/\text{UV}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}/\text{SFS}$
Naphthalene 萘		2	220	321
Anthracene 蒽		3	250	378
Phenanthrene 菲		3	250	352
9-methyl anthracene 9-甲基蒽		3	257	
2,3-benzanthracene 2,3-苯并蒽		4	278	473
1,2-benzanthracene 1,2-苯并蒽		4	287~291	386
Chrysene 屈		4	286~290	374
Pyrene 芘		4	332~338	365
Pentacene 并五苯		5	308	
1,2-benzpyrene 1,2-苯并芘		5	329~334	404
3,4-benzpyrene 3,4-苯并芘		5	382~388	
Perylene 二萘嵌苯(芘)		5	406	438



**Fig. 3 UV spectrum of asphaltene**



**Fig. 4 UV spectrum of resin**

2.2.3 沥青质和胶质的同步荧光光谱分析

在合适的狭缝宽度和  $\Delta\lambda$  下, 单纯 1 芳香化合物的同步荧光光谱有一很窄的特征光谱峰, 模型化合物的同步荧光光谱见表 2<sup>[9]</sup>。随芳烃分子中的芳香环数的增多, 其特征波长增加。如萘、蒽的特征波长分别为 320 和 380 nm 左右。对于相同环数的芳烃, 线性排列的芳烃分子的特征波长比面性排列的长。如蒽的特征波长比菲的长 30 nm。根据已知结构芳香化合物的特征峰位, 可以对芳烃的环数进行分类, 270~300 nm 为单环芳烃; 300~340 nm 为双环芳烃; 340~400 nm 为三环芳烃; 400~425 nm 为四环芳烃; 大于 425 nm 的为五环和五环以上的芳烃。本文对稠油沥青质、胶质进行的同步荧光光谱分析结果见图 5 和图 6。胶质的最强峰位在 396 nm, 在 382, 420, 447 和 464 nm 处的峰位也较强。所以, 胶质所含的芳香环以 3~4 个为主。沥青质的最强峰位在 420 nm, 在 450 和 467 nm 的峰位也较强, 在 480 和 490 nm 处也有

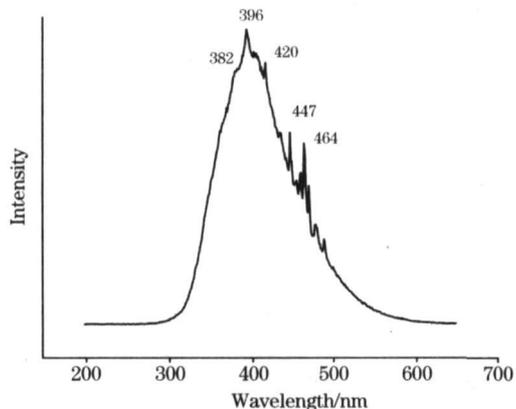


Fig 5 Synchronous fluorescence spectra of resin in Shengli crude oil

峰。所以它含有的芳香环也是以 3~4 个为主, 但可能含有少量 5 个芳香环。与紫外光谱分析的结果基本一致。

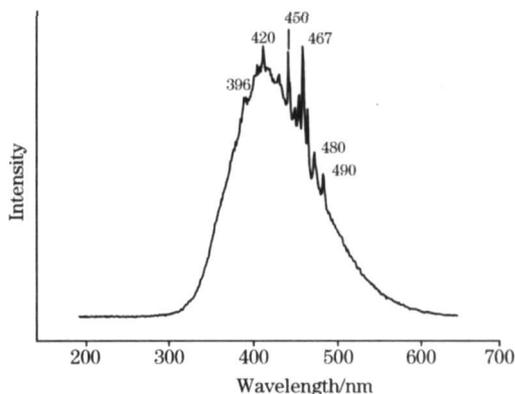


Fig 6 Synchronous fluorescence spectra of asphaltene in Shengli crude oil

2.3 胶质和沥青质的近似结构模型

根据上述各组分的红外光谱、紫外光谱及荧光光谱的分析结果, 可得出胜利油田王庄稠油的胶质、沥青质的芳香片可能的近似结构模型如图 7 和图 8。

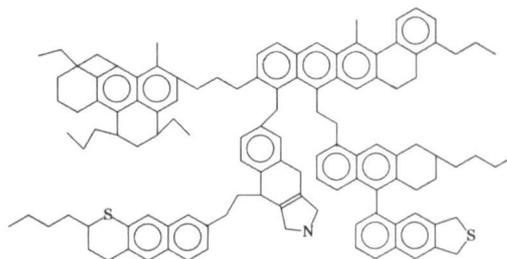


Fig 7 Potential structure model of resin

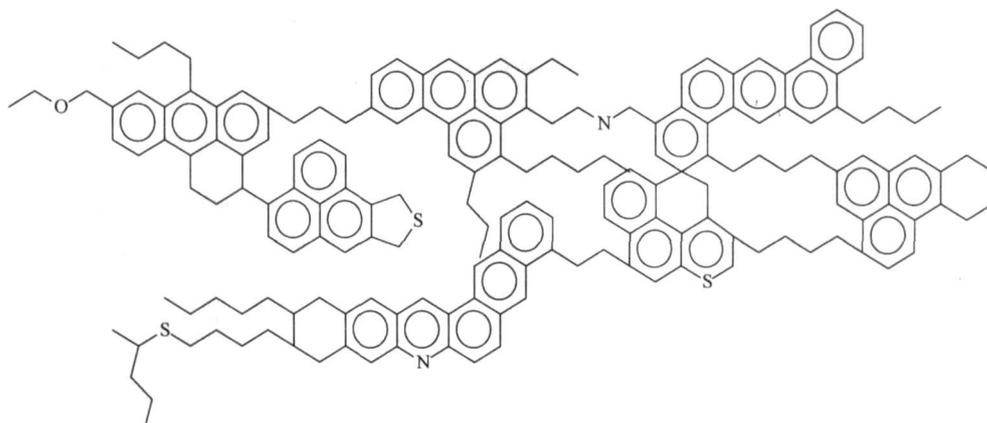


Fig 8 Potential structure model of asphaltene

## 参 考 文 献

- [ 1 ] LIANG Wen-jie(梁文杰). Heavy Oil Chemistry(重质油化学). Dongying: China University of Petroleum Press(东营:石油大学出版社), 2000. 101.
- [ 2 ] LIANG Wen-jie, QUE Guo-he, CHEN Yue-zhu(梁文杰, 阙国和, 陈月珠). Acta Petroleum Sinica(Petroleum Processing Section), (石油学报(石油加工)), 1991, 7(4): 1.
- [ 3 ] QI Bang-feng, CAO Zhen-bin, CHEN Liren, et al(齐邦峰, 曹祖宾, 陈立仁, 等). Journal of Petrochemical Universities(石油化工高等学校学报), 2001, 14(3): 14.
- [ 4 ] Lloyd J B F. Nature, Phys. Sci., 1971, 231: 64.
- [ 5 ] Vo-Dinh T. Anal. Chem., 1978, 50(3): 396.
- [ 6 ] HE Wen-qi, YAO Wei-xi, XIE Xue-peng(何文琪, 姚渭溪, 谢学鹏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1996, 16(4): 100.
- [ 7 ] HE Lifang, LIN Dan-li, LI Yao-qun(何立芳, 林丹丽, 李耀群). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2004, 21(9): 937.
- [ 8 ] FAN Hu, SHENG Liang-quan, TONG Hong-wu, et al(樊虎, 盛良全, 童红武, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1627.
- [ 9 ] WANG Zijun, LIANG Wen-jie, QUE Guo-he, et al(王子军, 梁文杰, 阙国和, 等). Acta Petroleum Sinica(Petroleum Processing Section)(石油学报(石油加工)), 1999, 15(4): 67.
- [ 10 ] Analytical Chemistry Department of Hangzhou University(杭州大学分析化学教研室). Handbook of Analytical Chemistry, Vol-III(分析化学手册, 第3分册). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 1983. 553.

## Study on Components in Shengli Viscous Crude Oil by FTIR and UV-Vis Spectroscopy

GUAN Runling, ZHU Hong\*

Institute of Chemistry, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

**Abstract** The asphaltenes and resins in the Shengli viscous crude oil were studied by FTIR, UV-Vis spectrophotometry and synchronous fluorescence spectrometry in order to find out the polarity and the distribution of the number of the aromatic ring in the asphaltenes and resins. The results of FTIR spectrum showed that the molecules of the asphaltene and resin include hydroxy, amido, carboxyl and carbonyl, all of which can make up hydrogen bonds. This accounts for that there is the strong hydrogen bond interaction between the molecules of asphaltenes and those of resins. The structures of resins and asphaltenes were studied by synthetic analysis of the UV absorption spectrum and synchronous fluorescence spectrometry of asphaltenes and resins and by comparison with the model compounds. The results show that the aromatic sheet is the basic unit of the asphaltene and resin. The structures of resins and asphaltenes have similarity. The conjugated aromatic rings in the unit sheet are generally three rings and four rings, whose connection is linear order, namely catæ-condensed. The difference between asphaltenes and resins is that resins have generally less than five aromatic rings in conjugated aromatic unit, while asphaltenes have more than five aromatic rings. The asphaltenes have more conjugated aromatic units than the resins and their aromatic rings are plane order, namely peri-condensed approximate structure model for resins and asphaltenes was obtained by experiment.

**Keywords** Heavy oil; Asphaltene; Resin; IR spectrum; UV-Vis spectrum

(Received Aug. 2, 2006; accepted Nov. 6, 2006)

\* Corresponding author