

文章编号: 0253-2409(2013)11-1328-08

## 石油沥青质含硫结构的 XANES 导数光谱研究

张龙力<sup>1</sup>, 王春岚<sup>2</sup>, 赵元生<sup>3</sup>, 杨国华<sup>1</sup>, 苏梅<sup>1</sup>, 杨朝合<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580;

2. 胜利油田森诺胜利工程有限公司, 山东 东营 257000; 3. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195)

**摘要:** 采用 X 射线近边结构谱(XANES)研究沥青质中硫的存在形态, 针对沥青质的未知复杂混合体系特性, 采用高阶导数谱图分析方法, 提高 XANES 的分辨率, 准确分析沥青质中硫的存在形态; 采用反正切和高斯函数分峰拟合、定量解析谱图, 针对不同氧化态硫 3p 轨道空余状态不同引起 1s→3p 跃迁几率不同, 提出峰面积修正因子, 以准确分析体系中各形态硫的相对含量。结果表明, 石油沥青质中硫主要存在形式为硫醚、噻吩、亚砷、噻吩砷和硫酸酯, 常减压渣油沥青质中基本不含硫醚。

**关键词:** 沥青质; 硫; X 射线吸收近边结构谱; 高阶导数谱图

**中图分类号:** TE622 **文献标识码:** A

## Speciation and quantification of sulfur compounds in petroleum asphaltenes by derivative XANES spectra

ZHANG Long-li<sup>1</sup>, WANG Chun-lan<sup>2</sup>, ZHAO Yuan-sheng<sup>3</sup>, YANG Guo-hua<sup>1</sup>, SU Mei<sup>1</sup>, YANG Chao-he<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum(East china), Qingdao 266580, China;

2. Shengli Oilfield Sino-shengli Engineering Co., Ltd., Dongyin 257000, China;

3. Petrochemical Research Institute, CNPC, Beijing 100195, China)

**Abstract:** The XANES spectrum is employed to study the sulfur functional groups in asphaltenes. Since the asphaltenes are complicated mixture, it is difficult to distinguish different classes of sulfur compounds in asphaltenes. Therefore, the higher order derivative spectra of sulfur XANES were introduced in order to improve sulfur XANES resolution and to qualitatively analysis sulfur functional groups in asphaltenes. Sulfur XANES spectra were deconvoluted by using of several Gaussian and arctangent functions to quantify the sulfur species. In order to convert peak area percentages to atomic percentages, the relative 1s→3p transition probabilities of different sulfur classes must be considered. The areas of the different Gaussian peaks were calculated and revised for their oxidation state-dependent absorption cross-section. The contribution of sulfur species to total sulfur was calculated by the corrected peak areas. The result showed that sulfur species in asphaltenes of atmospheric and vacuum residue were mainly in form of thiophene, sulfoxide, thiophene sulfone and sulfate, while hardly contained sulfide.

**Key words:** asphaltenes; sulfur; XANES; higher order derivative

硫是大多数石油中含量最丰富的杂原子, 虽然硫在原油中的分布比其他杂原子相对均匀, 但和其他杂原子一样, 大部分的硫都集中在渣油、特别是沥青质和胶质中。目前, 开采出的原油中硫含量逐年增加。硫是石油中有害元素, 石油加工中硫会使催化剂中毒, 部分含硫化物本身具有腐蚀性, 此外, 石油产品中的硫燃烧后, 生成二氧化硫等硫化物, 从而导致设备腐蚀和环境污染<sup>[1]</sup>。同时, 硫还影响着原油不同馏分段产品的物理和化学性质, 详细研究石油中含硫化物的形态和分布将有利于解决其引发的一系列资源利用问题和环保问题。

重质油中硫化物的类型和分布, 对重质油加工具有重要意义, 是重质油加工工艺优化、重质油脱硫催化剂设计的重要理论基础。目前, 关于石油中硫化物的测定方法大多只适用于石油轻质馏分, 而沥青质属于复杂大分子的重质混合物, 其组成元素复杂、分子结构各异。因而, 无法像轻馏分那样从沥青质中分离出单体非烃化合物, 从单分子角度进行考察; 也无法像中间馏分那样按照非烃化合物的类型, 如含硫化物、含氮化合物及含氧化合物等来进行分离, 从组分类型的角度进行研究。因此, 对沥青质中含硫官能团的准确定性、定量研究极为困难。传

收稿日期: 2013-06-16; 修回日期: 2013-08-19。

基金项目: 国家自然科学基金(20776160); 重质油国家重点实验室开放课题资助; 中石油重大科技专项专题; 中国石油大学(华东)“青年教师拔尖人才建设工程”。

联系作者: 张龙力, 副教授, 博士, 从事物理化学、石油化学研究。Tel: 0532-86983374; E-mail: llzhang@upc.edu.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

统测试方法,如氧化还原法<sup>[2]</sup>、电位滴定法<sup>[3]</sup>、裂解色谱法<sup>[4]</sup>等操作繁琐,无法直接测定杂原子形态,且多数为定性测定,无法定量。近期发展的 XPS 方法<sup>[5]</sup>可以直接测定杂原子的官能团结构,但测定结果分辨率和信噪比较低。目前,发展前景最好的杂原子结构分析方法是 X 射线近边吸收结构谱(X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES)<sup>[6~8]</sup>,采用 XANES 表征沥青质中含硫官能团形态,具有无需分离样品、直接、不改变样品分子结构等优势。

George 等<sup>[6]</sup>利用 XANES 对石油沥青质和模型化合物进行了较为系统的研究,取得了较好的结果。测定了二苯并噻吩、二苄基硫醚以及两者 1:1 混合物的 XANES 谱图,为提高混合物谱图的分辨率,对谱图进行了三阶求导处理,分析了各自的三阶导数谱图。Waldo 等<sup>[7]</sup>对 29 个石油样品及 10 个沥青质、可溶质等组分进行了测定,结果表明,硫有 55%~90% (质量分数) 为噻吩硫,4%~40% (质量分数) 为硫醚硫。Mullins<sup>[8]</sup>用 XANES 谱图研究了加利福尼亚等三种原油沥青质中硫存在形态,谱图解析得到沥青质中的硫以噻吩形态为主,其次为硫醚类化合物。Vairavamurthy 等<sup>[9]</sup>用 XANES 研究了来自不同的海洋沉积物腐植酸中的含硫官能团,研究发现有机硫化物(含二硫化物及多硫化物)、磺酸盐、有机硫酸盐是沉积腐植酸中硫的主要存在形式。

本研究应用 XANES 分析重质油沥青质组分中杂原子硫的存在形态和分布。由于沥青质元素组成复杂,其含硫元素具有多重价态,导致其谱图复杂,因而对其 XANES 谱图进行准确的定性、定量分析是最大的难点。为此,详细研究了其一至四阶导数谱图,提出了谱图定性解析的方法,采用反正切和高斯函数分峰拟合 XANES 谱图,并引入峰面积校正因子,提高定量分析准确度。关于未知复杂混合体系硫 K-XANES 的解析方法,将促进石油及其他领域关于硫化学的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

研究对象为塔河常压渣油(THAR)、沙特轻质原油的减压渣油(沙轻减渣, SQVR)、辽河油田杜-84 稠油(Du-84)和单 56-9×11 重质原油(Shan 56-9×11)。其正庚烷沥青质分离步骤为:准确称取样品 3.0 g(准确至 0.000 1 g),在-0.1 MPa、110 °C 条件下真空干燥 1 h。按每克油样加入正庚烷 30 mL 的比例加入适量正庚烷溶解,于甘油浴中加热回流

0.5 h,室温下在暗箱里静止 1.5~2.5 h,然后用滤纸过滤分离出沥青质,接着用正庚烷抽提沥青质,直至抽提器中回流下的正庚烷溶液变成无色为止,再换用甲苯回流抽提得到沥青质,回收甲苯溶剂,在-0.1 MPa、110 °C 条件下真空干燥 2.5 h 得到沥青质样品。各重质油沥青质的元素分析结果见表 1。

表 1 不同来源沥青质的元素组成  
Table 1 Elemental composition of asphaltenes

Asphaltene	Content w/%			
	C	H	S	N
Du-84	83.72	8.40	0.84	1.85
Shan 56-9×11	82.87	8.56	2.42	2.02
THAR	84.85	7.21	4.23	1.35
SQVR	83.82	6.80	8.03	0.77

硫的 K-XANES 实验研究标准样品包括:硫单质、二苄基硫醚、二苯二硫醚、二苯并噻吩、4,6 二甲基二苯并噻吩、四苯基噻吩、二苯亚砷、二苄基亚砷、二苯并噻吩砷、2-氨基二苯砷、十二烷基苯磺酸钠、吡啶对甲苯磺酸盐、硫酸钠、硫酸铵、2-氨基乙基硫氢酸。所有的标准样品购买于百灵威科技有限公司,纯度≥97%。

### 1.2 实验设备及参数设置

采用德国 Elemental 公司 VARIO EL III 型 CHNS/O 元素分析仪分析碳、氢、硫、氮含量;在北京同步辐射实验室(BSRF)中能实验站完成 S 元素的近边吸收结构谱图(XANES),储存环电子能量 2.5 GeV,电流强度 80~180 mA,采用 Si(111)平面双晶单色器,使用 Si(Li)固体探测器获取硫的 K 边 XANES 谱图,固体探测器垂直于束流入射方向,使用单质硫对能量进行定标。扫描的能量为 2 450~2 530 eV,步长 0.2 eV。

### 1.3 实验方法和数据处理

标样和样品采用涂胶带法,在全电子产额模式下采集硫的 XANES 谱图,对标样和样品采用多次扫描取平均。

XANES 谱图均采用 XAFS 谱数据分析软件 IFEFFIT 中的 Athena 分析对光谱数据进行预处理、分峰拟合和线性组合拟合<sup>[10]</sup>,预处理包括对光谱首先进行去除跑点(Glitch)、截取数据(Truncate)、平滑数据(Smooth)等处理以优化实验谱图;其次进行校准能量(Calibrate)、能量一致化(Align)、合并数据(Merge)得到多次扫描加和取平均的样品实验谱;最后对样品实验谱进行扣除边前、背景扣除和归一化。硫 K-XANES 归一化谱图的导数谱图绘制采

用 Origin 8.0。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标样硫 K-XANES 谱图

基于石油沥青质体系的复杂性,其含硫结构研究主要是根据标样硫的 K-XANES 谱图,解析沥青质中含硫物质的 K-XANES 谱图,进而认识沥青质中硫形态和结构。标样的选择要尽可能包含硫的各种形态,以便准确分析样品谱图,其结构特性也要尽可能与沥青质中硫的形态结构接近,以提高数据处理的精确性和准确性。

图 1 为不同价态标样硫 K-XANES 归一化谱图,其第一个强峰(白线峰)表示硫原子  $1s$  电子向  $3p$  态的跃迁,为标样的特征峰<sup>[11]</sup>。由图 1 可知,不同价态硫的白线峰位置不同,随着硫的氧化态增加向高端移动,相同官能团形态而邻近化学环境不同,白线峰的位置也不相同。如噻吩砜(二苯并噻吩砜)和直链砜(2-氨基二苯砜)同属砜类化合物,但噻吩砜的白线峰比直链砜低约 1 eV,这主要是受噻吩芳环离域作用引起,有利于进一步识别沥青质

中含硫官能团的邻近化学环境信息。硫的价态从-2价到+6价,其 K 边能量变化范围约在 10 eV,且氧化态和能量位移呈线性变化关系<sup>[12]</sup>,基于此可以计算出硫醚、噻吩等有机形态硫的氧化态<sup>[13]</sup>,见表 2。在不同阶段的开放实验中检测的峰位有 0.2 eV 左右的偏移。

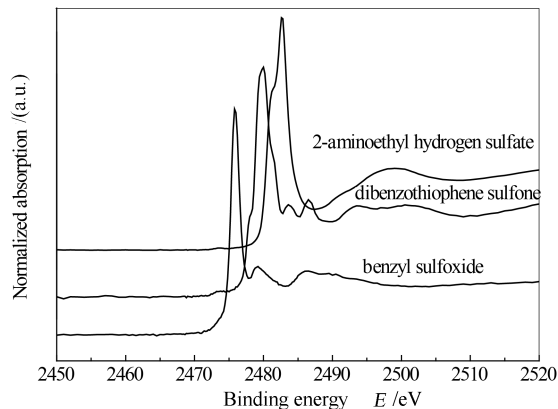


图 1 标样硫的 K-XANES 谱图

Figure 1 Sulfur K-spectra of several model compounds sulfur K-spectra of other model compounds in Ref. 11

表 2 标样的 K-XANES 吸收特征及峰面积修正因子

Table 2 K-XANES spectral absorption parameters of standard samples and correction factors for peak areas

Compound	Electronic oxidation state	White-line energy $E/eV$	Measured white-line absorption peak area	Corrected white-line absorption peak area	Correction factor for peak area
Sulfur/disulfide	+0.0	2 472.4 ~ 2 472.6	—	—	—
Sulfide	+0.2	2 472.8 ~ 2 473.0	2.136±0.058	2.060	1.20
Thiophene	+0.7	2 473.8 ~ 2 474.0	2.356±0.097	2.482	1.00
Sulfoxide	+2.0	2 475.8 ~ 2 460.0	3.268±0.128	3.579	0.69
Thiophene sulfone	+4.0	2 479.8 ~ 2 480.2	5.660±0.286	5.267	0.47
Phenyl sulfone	+4.9	2 481.0 ~ 2 481.2	6.243±0.185	6.027	0.41
Sulfonate	+5.0	2 481.2 ~ 2 481.4	—	—	—
Sulfate	+6.0	2 482.6 ~ 2 482.6	6.819±0.353	6.955	0.36

‘—’: not analyzed

采用峰面积进行定量分析时,需要对样品 XANES 谱图进行分峰拟合,分析各形态硫所占有的峰面积,将峰面积比例转化为样品中各形态硫的原子比。此时,需要考虑不同形态硫跃迁的难易程度。在简单的单电子模型中,白线峰的面积应近似正比于  $3p$  轨道的空余状态,随着硫原子的氧化性增加,电子云密度减小, $3p$  轨道空余状态增多<sup>[13,14]</sup>,为了校正这一影响因素,提出峰面积修正因子的方法<sup>[15]</sup>,对分峰拟合处理得到的各形态硫相应峰面积进行修正,从而得到较为准确的定量信息,详见图 2 和表 2,忽略这一影响因素,将使得分析结果偏差较大。目前,中国关于硫 K-XANES 定量解析的文献报道中对该问题的讨论极少。

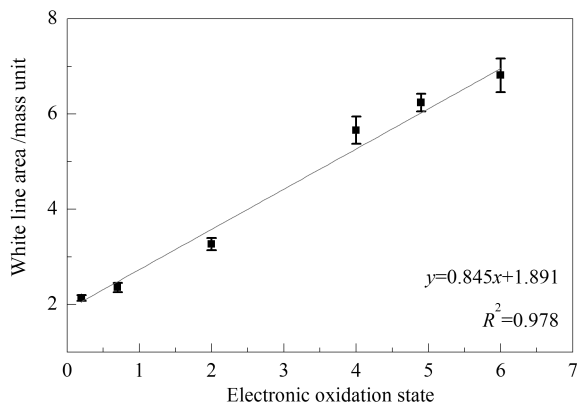


图 2 硫白线峰吸收面积与其氧化态的关系

Figure 2 White-line area of sulfur compounds with different oxidation state of the sulfur atom

## 2.2 沥青质硫 K-XANES 谱图解析

### 2.2.1 沥青质硫 K-XANES 谱图

X 射线吸收近边结构谱信号是受到吸收原子周围的配位结构调制的,因此,它能够反映小范围内原子簇团的环境结构信息,包括电子结构和空间结构。从 XANES 谱图中提取精确、详细的谱图信息,反映吸收原子周围原子簇团环境结构信息,成为目前研究的难点。图 3 为不同重质油正庚烷沥青质硫 K-XANES 归一化谱图。

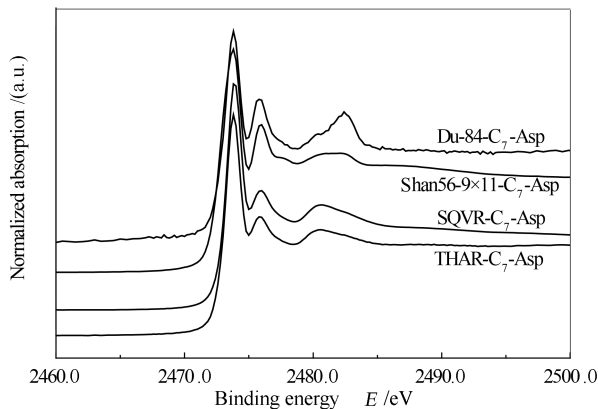


图 3 不同油样沥青质中硫的 K-XANES 谱图

Figure 3 Sulfur K-XANES spectra of different asphaltenes

由图 3 可知,各样品谱图中都有三个明显的吸收峰,通过与标样的特征峰比较可以发现,在 2473.8 eV 处尖峰为噻吩结构共振吸收峰;2476.0 eV 处一小吸收峰,为亚砷结构共振峰;2479.0~2484.0 eV 有一宽峰,可能包含砷、磷酸盐和硫酸酯(盐)共振峰。虽然各沥青质吸收峰的吸收区间类似,但吸收峰的形状和强度不相同,说明不同来源重质油沥青质中硫形态和含量不尽相同。

根据标样特征峰位置,通过表观分析基本上可以确定沥青质中硫元素形态信息。对于沥青质这种复杂大分子混合物,XANES 对部分含硫官能团的分辨率还不够高。如谱图在 2479.0~2484.0 eV 的宽吸收峰,由于位于该区间内噻吩砷、直链砷、磷酸盐和硫酸酯(盐)的吸收峰相近且部分重合,因而难以区分沥青质中具体的形态信息;而对于 2473.8 eV 的强吸收峰,可能由于噻吩响应信号过强而覆盖掉其他物质形态的信息,导致分析时遗漏谱图中暗含的某些形态信息;硫酸盐和硫酸酯由于其具有相同的氧化形态变的更加难以区分。通常需要通过化学方法对沥青质中砷、磷酸盐、硫酸酯(盐)的存在与否做进一步鉴定分析,鉴于沥青质成分的复杂性,目前,关于沥青质中硫形态化学定性方

法研究还不成熟。

各种吸收谱(UV、FT-IR、XPS 等)中吸收峰的吸收强度、吸收宽度、面积等与待分析元素形态和含量有关,因此,可以通过对 XANES 谱图进一步处理提取上述特征参数,以获得待分析元素形态的定性、定量信息,从而省去繁琐的化学定性分析过程。因此,计算与提取 XANES 谱图特征参数就成为鉴定与分析复杂混合物中待测元素存在形态和含量的基础。

### 2.2.2 沥青质硫 K-XANES 高阶导数谱图

目前,通过计算机选择和提取光谱的吸收特征参数方法都可在 XANES 谱图中尝试进行,如光谱编码、导数光谱、光谱吸收指数等<sup>[16]</sup>。George 等<sup>[6]</sup>首次利用 XANES 对石油沥青质和模型化合物进行了较为系统的研究,为提高混合物谱图的分辨率,对谱图进行了三阶求导处理,以鉴别混合物中的硫醚或噻吩。基于此,系统研究沥青质硫 K-XANES 高阶导数谱图,可以为沥青质中硫形态的鉴别提供更加丰富的谱图信息。以沙轻减渣正庚烷沥青质为例,分析其高阶导数谱图,图 4 为沙轻减渣正庚烷沥青质硫 K-XANES 归一化谱图及其各阶导数谱图。

图 4(a) 是沙轻减渣沥青质在 2465.0~2490.0 eV 硫 K-XANES 归一化谱图及其一阶导数谱图,由图 4(a) 可知,沥青质硫 K-XANES 谱图基线上各个数据点的斜率都为零,所以在其一阶导数谱图中仍是基线。在吸收区间(2471.0~2484.0 eV),一阶导数谱线与其基线的交点对应的吸收能量即为原 XANES 谱图中峰尖、峰谷和肩峰的特征峰峰位,基线与峰右侧的交点为 XANES 谱图中峰尖和肩峰的位置,基线与峰左侧的交点为峰谷的位置。由此,XANES 一阶导数谱图能够识别的特征参数为吸收峰位置、峰谷位置、斜率,其次进一步分析可以得到吸收峰对称度。

图 4(b) 是沙轻减渣沥青质硫 K-XANES 归一化谱图及其二阶导数谱图。由图 4(b) 可知,二阶导数谱图峰谷位置对应于原谱图的峰尖和肩峰中心位置,也就是说,二阶导数谱图负峰位值对应于原谱图中吸收峰和肩峰的特征峰峰位。二阶导数谱图,识别谱图中最有效的特征为波谷位置、波峰位置、波峰斜率、波峰对称度等,这将为分峰拟合提供峰位和拟合峰数等信息。所以,XANES 二阶导数谱图是比一阶导数谱图更有效的数据处理技术。

图 4(c) 是沙轻减渣沥青质硫 K-XANES 归一化谱图及其三阶导数谱图。三阶导数谱图最有效的

特征为波谷位置、波谷斜率、波峰宽度、波峰斜率等,特征的有效性比一、二阶导数都好。图4(d)中有其

四阶导数谱图,四阶导数谱图峰的方向是朝上的,与样品原谱图中吸收峰的方向一致。

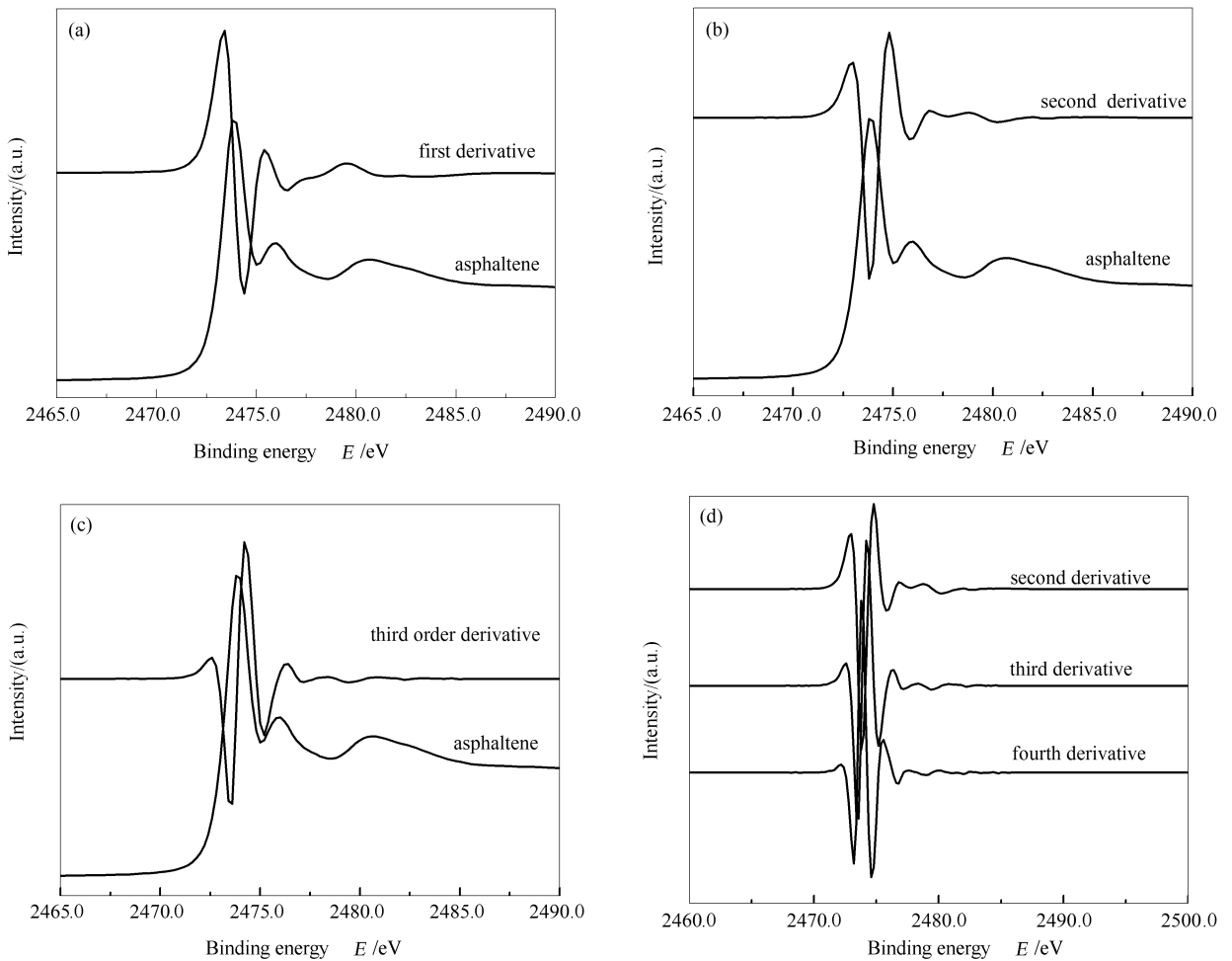


图4 沙轻减渣沥青质硫的K-XANES谱图及其高阶导数谱图

Figure 4 Sulfur K-XANES spectra of SQVR's asphaltene and the corresponding higher derivatives

高阶导数谱图不是越高阶越好,提高阶数虽能明显地提高分辨率,但随之信噪比也会下降。求阶数越高,对原谱信噪比的要求越高,否则会在偶阶导数谱图吸收峰的两边出现人为的负峰。通常,认为四阶导数可获得极佳分辨率并保持较低的噪声<sup>[17]</sup>。图4(d)是沙轻减渣沥青质硫K-XANES归一化谱图二阶至四阶导数谱图。由图4(d)可知,2471.0~2477.0 eV四阶导数可以保持较高的信噪比,但2477.0~2484.0 eV,三阶和四阶导数信噪比较差。对于2471.0~2475.0 eV强吸收峰,二阶导数谱图能否分开此区间内两个叠合峰,取决于峰距、半高宽等因素。当二阶导数谱图不能清楚地分辨出肩峰时,四阶导数谱图将清晰地判别出是否有叠合峰的存在。图5为单56-9×11正庚烷沥青质硫K-XANES归一化谱图二阶和四阶导数谱图,对比发现,四阶导数谱图指示的吸收峰峰位比二阶导数谱

图关于2473.0 eV吸收峰多,说明该沥青质中存在硫醚形态硫。因此,关于沥青质硫K-XANES谱图的定性解析过程为:针对2471.0~2475.0 eV强吸收峰,采用四阶导数谱图提取特征峰峰位,2475.0~2484.0 eV宽而弱的吸收峰采用二阶导数谱图确定特征吸收峰峰位,从而确定XANES谱图所包含的硫形态信息。

对塔河常压渣油、沙轻减渣、杜-84稠油和单56-9×11重质原油正庚烷沥青质硫K-XANES归一化谱图二阶和四阶导数谱图进行了研究。结果表明,各油样沥青质中都含有噻吩、亚砷、噻吩砷和硫酸酯(盐),同时各沥青质导数谱图中都含有2477.4~2477.6 eV峰位,该峰位为4,6-二甲基二苯并噻吩的次吸收峰,说明沥青质中的噻吩结构主要以类“4,6-二甲基二苯并噻吩”的形式存在。其中,单56-9×11沥青质中还含有硫醚,各沥青质中都不含

有直链砒和磺酸盐形态硫。推测沥青质中噻吩砒可能是由噻吩氧化后生成的。沥青质中硫醚的 C-S 键能较低,使得原油易于加工、向清洁轻质油品转化,而稠油、常渣、减渣等重质油沥青质中未发现硫醚的明显存在。推测可能是由于在蒸馏过程中部分硫醚分解,使其含量降低响应信号变弱,而其他形态硫存在形态稳定,难以通过简单的热反应脱除,使其信号被噻吩信号掩盖难以分析出。

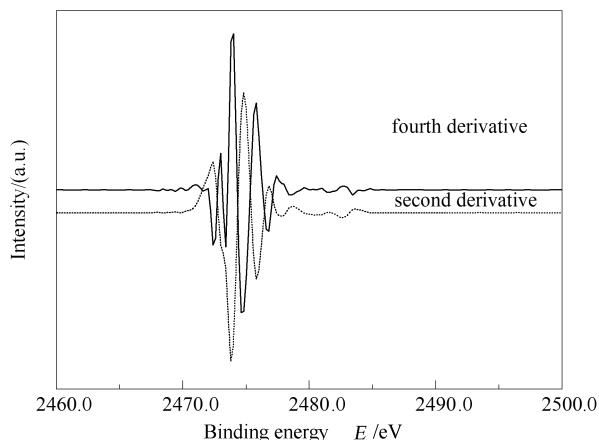


图 5 单 56-9×11 沥青质硫 K-XANES 谱的二阶和四阶导数谱图

Figure 5 Second and fourth derivative of sulfur normalized K-XANES spectra of asphaltenes of Shan 56-9×11 crude oil

### 2.2.3 沥青质硫 K-XANES 定量分析

光谱法定量分析主要有两种方法:一种是测量吸收峰的峰高,即测量吸收峰的吸光度,根据朗伯-比尔定律定量分析;另一种是测量吸收峰的峰面积。在进行定量分析时,从样品谱图中找出特征吸收峰,通过测量吸收峰的峰高或峰面积进行定量分析。

石油沥青质中含有硫的形态复杂,并且某些形态硫的特征吸收峰存在相互干扰,因而在 XANES 谱图中直接测量峰高进行定量分析显然是行不通的。可以在 XANES 高阶导数谱图的基础上运用朗伯-比尔定律进行定量分析<sup>[17]</sup>,虽然导数谱图能够从一定程度上分开各形态硫的峰位,但由于沥青质中硫存在多种形态,即使在高阶导数谱图,各形态硫之间也存在一定的相互干扰。对沥青质中各形态硫的周围环境信息不了解,具体选择哪一种标样标定沥青质中相应形态硫含量也是一个难题。因此,采用峰高方法定量分析沥青质各形态硫含量不易实现。

朗伯-比尔定律也可以演变为测量吸收峰的峰面积,峰面积也与样品的厚度、样品的浓度成正比。

吸收峰的峰面积受样品因素和仪器因素的影响比峰高更小一些,因此,吸收峰峰面积进行定量计算更准确些。从 XANES 谱图中难以找到各形态硫所对应的峰面积,可以采用曲线拟合的方法解决吸收峰叠合问题。曲线拟合的方法主要有分峰拟合 (peak fitting)<sup>[14,18]</sup> 和主元分析 (PCA, principal component analysis)<sup>[19]</sup>。实验所选取的标样可能与沥青质中硫的实际存在环境差异较大,适于选用分峰拟合处理样品谱图。分峰拟合所使用的软件是 Athena,采用的是 Levenberg-Marquardt 非线性最小二乘法拟合,且基于如下假定:硫原子 1s-3p 跃迁峰采用 100% 高斯函数描述,谱图中多吸收峰对各吸收峰谱线具有展宽效应,即使真实的洛伦兹吸收峰也基本转化为高斯吸收峰<sup>[13]</sup>;实验谱用两个反正切函数表示光电子从 1s 向连续态的跃迁,分别表示低氧化态 (<+4) 和高氧化态 (>=+4) 硫的跃迁行为<sup>[14]</sup>;高斯函数半峰宽限定,低氧化态 (<+4) 半峰宽限定在 0.2 ~ 1.0 eV,高氧化态 (>=+4) 限定在 1.2 ~ 2.2 eV<sup>[13]</sup>;各形态硫的相对百分含量(原子比)为各形态硫修正后高斯峰面积占总面积的比例。

以杜-84 沥青质为例,简单描述样品谱的拟合过程,具体见图 6。

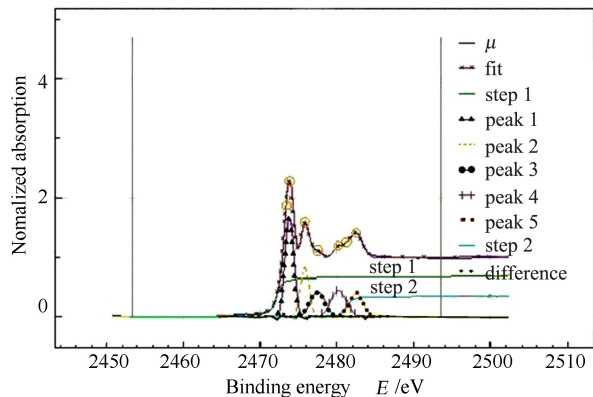


图 6 杜-84 稠油正庚烷沥青质硫 K-XANES 谱的最小二乘法拟合

Figure 6 Least-squares fit of sulfur K-XANES spectra of asphaltene of Du-84

从拟合谱图中不难发现,通过这几种形态硫可以较好地拟合该杜-84 实验谱图,拟合曲线与实验谱图基本重合。根据拟合结果给出的各特征峰位所占的峰面积,结合各自峰面积修正因子,从而计算出各形态硫的相对百分含量,通过拟合计算得到不同来源石油沥青质中各形态硫的含量,见表 3。

根据表 3 中数据,结合各沥青质中硫元素含量,

计算得到各形态硫在沥青质中的绝对含量(以硫元素计),见表4。

由表3和表4可知,不同来源的石油沥青质中各形态硫的含量差异较大,但其主要的存在形态为

噻吩,氧化态的硫主要以亚砷为主,其次是噻吩砷,而硫酸酯的含量较低,原油中还存在相当含量的硫醚。其中,杜-84稠油沥青质的硫酸酯含量较高,这可能与其油藏环境有关。

表3 沥青质中硫的存在形态及相对含量分布

Table 3 Sulfur speciation and its relative contents in various asphaltenes

Asphaltene	Content w/%				
	sulfide	thiophene	sulfoxide	thiophene sulfone	sulfate
	2 473.0 eV	2 473.8 eV	2 475.8 ~ 2 476.0 eV	2 479.8 ~ 2 480.2 eV	2 482.4 ~ 2 482.6 eV
Du-84	—	57.11	21.54	13.35	8.01
Shan 56-9×11	13.22	55.13	17.30	12.36	1.99
THAR	—	62.93	19.94	13.06	4.07
SQVR	—	60.93	19.21	13.02	6.84

表4 沥青质中不同形态硫的绝对含量变化

Table 4 Quantitative analysis of sulfur species in various asphaltenes

Asphaltenes	Content w/%				
	sulfide	thiophene	sulfoxide	thiophene sulfone	sulfate
Du-84	—	0.48	0.18	0.11	0.07
Shan 56-9×11	0.32	1.33	0.42	0.30	0.05
THAR	—	2.66	0.84	0.55	0.17
SQVR	—	4.89	1.54	1.05	0.55

### 3 结论

采用硫 K-XANES 归一化谱图的高阶导数谱图能够明显提高分辨率,准确识别出 XANES 谱图中暗含的以及不确定的硫元素形态信息。采用二阶和四阶导数相结合的方法定性解析沥青质硫 K-XANES 谱图,从而确定沥青质中硫的各种形态信息。采用反正切和高斯函数分峰拟合沥青质硫 K-XANES 谱图,结合峰面积修正因子修正不同形态硫

吸收峰面积不同的影响因素,以准确的定量分析沥青质中各形态硫的含量。

研究表明石油沥青质中硫主要以硫醚、噻吩、亚砷、噻吩砷和硫酸酯的形式存在,其中,常减压渣油沥青质中基本不含硫醚。

**致谢:**在实验中,北京同步辐射装置(BSRF)4B7A中能X光线站赵屹东、马陈燕、郑雷、唐坤老师给予了大力帮助;本课题组研究生王国辉、徐津泉、毛红欣帮助完成了部分测试,在此向他们表示感谢。

### 参考文献

- [1] 梁文杰, 阙国和, 刘晨光, 杨秋水. 石油化学[M]. 东营: 石油大学出版社, 2008.  
(LIANG Wen-jie, QUE Guo-he, LIU Chen-guang, YANG Qiu-shui. Petroleum chemistry[M]. Dongying: University of Petroleum Press, 2008.)
- [2] 王宗贤, 阙国和, 梁文杰. 选择性氧化结合红外光谱定量分析减压渣油中的硫醚硫[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1996, 20(4): 83-86.  
(WANG Zong-xian, QUE Guo-he, LIANG Wen-jie. FTIR-oxidation for quantification of sulfidic sulfur in vacuum residue[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 1996, 20(4): 83-86.)
- [3] 王宗贤, 李希方, 阙国和, 梁文杰. 胜利和孤岛减压渣油中的硫醚硫和噻吩硫的测定[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(4): 423-428.  
(WANG Zong-xian, LI Xi-fang, QUE Guo-he, LIANG Wen-jie. Determination of sulfidic and thiophenic sulfur in shengli and gudao vacuum residues[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(4): 423-428.)
- [4] 鄢小琳, 史权, 徐春明, 赵锁奇, 柯明. 裂解色谱法研究渣油中硫化物的结构及组成特征[J]. 色谱, 2004, 22(2): 162-165.  
(YAN Xiao-lin, SHI Quan, XU Chun-ming, ZHAO Suo-qi, KE Ming. Analysis of composition and structure of sulfur compounds in residual oils by pyrolysis-gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2004, 22(2): 162-165.)
- [5] 赵锁奇. 渣油中硫化物类型分布与化学转化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2002, 18(1): 18-23.  
(ZHAO Suo-qi. Distribution of sulfur types in petroleum residue and their chemical conversion[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2002, 18(1): 18-23.)
- [6] GEORGE G N, GORBATY M L J. Sulfur K-edge x-ray absorption spectroscopy of petroleum asphaltenes and model compounds[J]. J Am

- Chem Soc, 1989, **111**(9): 3182-3186.
- [7] WALDO G S, MULLINS O C, PENNER-HAHN J E, CRAMER S P. Determination of the chemical environment of sulphur in petroleum asphaltens by X-ray absorption spectroscopy[J]. Fuel, 1992, **71**(1): 53-57.
- [8] MULLINS O C. Asphaltens: Fundamentals and applications[M]. New York: Plenum Press, 2005: 53-56.
- [9] VAIRAVAMURTHY M A, MALETIC D, WANG S, MANOWITZ B, EGLINTON T, LYONS T. Characterization of sulfur-containing functional groups in sedimentary humic substances by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy[J]. Energy Fuels, 1997, **11**(3): 546-553.
- [10] RAVEL B, NEWVILLE M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS; Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT[J]. J Synchrotron Radiat, 2005, **12**(4): 537-541.
- [11] 张龙力, 王春岚, 赵元生, 杨国华, 杨朝合. 塔河常压渣油沥青质含硫官能团形态与其性质的关系研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(9): 1081-1086.  
(ZHANG Long-li, WANG Chun-lan, ZHAO Yuan-sheng, YANG Guo-hua, YANG Chao-he. Study on the relationship between sulfur functionalities and the characteristics of THAR asphaltene[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(9): 1081-1086.)
- [12] WALDO G S, CARLSON R M K, MOLDOVAN J M, PETERS K E, PENNER-HAHN J E. Sulfur speciation in heavy petroleum: Information from X-ray absorption near-edge structure[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, **55**(3): 801-814.
- [13] XIA K, WEESNER F, BLEAM W, HELMKE P, BLOOM P, SKYLLBERG U. XANES studies of oxidation states of sulfur in aquatic and soil humic substances[J]. Soil Sci Soc Am J, 1998, **62**(5): 1240-1246.
- [14] HUFFMAN G, MITRA S, HUGGINS F, SHAH N, VAIDYA S, LU F. Quantitative analysis of all major forms of sulfur in coal by X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. Energy Fuels, 1991, **5**(4): 574-581.
- [15] PRIETZEL J, BOTZAKI A, TYUFEKCHIEVA N, BRETTHOLLE M, THIEME J, KLYSUBUN W. Sulfur speciation in soil by S K-edge XANES spectroscopy: Comparison of spectral deconvolution and linear combination fitting[J]. Environ Sci Technol, 2011, **45**(7): 2878-2886.
- [16] 苏红军, 杜培军, 盛业华. 高光谱遥感数据光谱特征提取算法与分类研究[J]. 计算机应用研究, 2008, **25**(2): 390-394.  
(SU Hong-jun, DU Pei-jun, SHENG Ye-hua. Study on feature extraction and experiment of hyperspectral data[J]. Application Research of Computers, 2008, **25**(2): 390-394.)
- [17] TALSKY G. Derivative spectrophotometry of first and higher orders[M]. New York: VCH Publishers, 1994.
- [18] VAIRAVAMURTHY A. Using X-ray absorption to probe sulfur oxidation states in complex molecules[J]. Spectrochimica Acta A, 1998, **54**(12): 2009-2017.
- [19] RESSLER T, WONG J, ROOS J, SMITH I L. Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl) manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(6): 950-958.)