高等学校教学用书

石油非烃化学

刘淑蕃 编

5521

石油大学出版社

高等学校教学用书

石油非烃化学

刘淑蕃 编

石油大学出版社

内 容 提 要

石油非烃化合物是石油的重要组成部分，石油中少量的杂原子对石油的加工及产品的性质和使用都有很大影响。本书在综合大量资料的基础上，主要介绍了石油非烃化学的发展情况及石油含硫、石油含氮和石油含氧化合物的存在方式、物理化学性质、分析分离方法及其在工业中的实际应用。

本书是国内关于石油非烃化学的第一部综合著作，适合于大专院校石油加工、有机化学化工等专业教学用书，也适用于有关科研单位科技人员及专业技术人员阅读参考。

石油非烃化学

刘泽蓉 编

*

石油大学出版社出版

山东省 东营市

石油大学印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/16 印张12.5 字数316千字

1988年12月第1版 1988年12月第1次印刷

印数 1—3000册

ISBN7—5636—0005—1/TE·05

定价：2.50元

前　言

本书是国内关于石油非烃化学方面的第一本教学参考书。

石油非烃化合物是石油的重要成分，其组成和结构的复杂性不亚于烃类。石油中杂原子的含量虽然很少，但对石油加工、石油产品的性质和使用都有很大影响。例如，催化加工过程中催化剂的中毒，油品安定性等很多问题都与非烃化合物有关。研究石油非烃化合物对于了解石油的成因，勘探低硫石油以及如何合理利用这些杂原子化合物具有极其重要的意义。

近二、三十年来，近代分析方法的飞速发展，使石油烃化学的研究已过渡到“分子”水平。非烃的研究，虽然由于很多客观因素（如非烃类型繁多、含量低、分离困难），所取得的成就不如烃化学，但也有很大的进展：可靠地确定了很多非烃化合物的类型和结构特点，揭示了一些化合物的某些规律。本书是在对大量文献资料综合分析的基础上写成的。同时还介绍了编者在这方面的研究工作。本书主要阐述石油含硫、含氮和含氧化合物的存在、性质、分析、分离及利用。错误和不妥之处，欢迎读者批评指正。

本书承苏贻勋教授审阅，提出了不少宝贵意见，深表感谢。

目　录

第一篇　石油含硫化合物

第一章　概论……1
　第一节　自然界中硫的分布……1
　第二节　生物中的硫……3
　第三节　石油中含硫化合物的成因……4
　第四节　石油中含硫量及分布……9
第二章　硫醇与硫酚……15
　第一节　石油及其产品中的硫醇……15
　第二节　硫醇的物理性质……18
　第三节　硫醇的化学性质……19
　　一、酸性……19
　　二、硫醇盐的生成……20
　　三、硫醇的分解……25
　　四、硫醇和不饱和烃的加成反应……26
　　五、硫醇和硫酸反应……29
　　六、硫醇和醛、酮反应……29
　　七、氧化反应……29
　第四节　硫醇的定性鉴定……31
　　一、博士试验……31
　　二、几种颜色试验……32
　第五节　硫醇及其衍生物的利用……33
第三章　硫醚……34
　第一节　石油及其产品中硫醚的分布……34
　　一、硫原子在开链上的硫醚——烷基硫醚……34
　　二、硫杂环烷……35
　　三、苯并硫杂环烷……37
　第二节　硫醚的物理性质和化学性质……38
　　一、硫醚的键能、键角和键长……39
　　二、氢键的形成……40
　　三、与金属形成络合物……41
　　四、与卤素络合……43
　　五、锍盐的生成……45
　　六、硫醚的分解……47
　　七、硫醚的氧化反应……51

八、石油亚砜的制备……55
九、石油亚砜的利用……58
第三节 石油硫醚的分离及其利用……61
第四节 噻吩……64
一、噻吩在油品中的形态及分布……64
二、噻吩类化合物的性质……65
第四章 石油含硫化合物的分离、分析和鉴定……69
第一节 石油及其产品中含硫化合物的族组成分析……69
一、总硫……69
二、硫化氢、硫醇和元素硫……70
三、二硫化物……71
四、硫醚……71
五、含硫化合物族组成的研究方法……73
第二节 石油中含硫化合物的分离方法……73
一、物理方法……73
二、化学分离方法……84
第三节 石油中含硫化合物的鉴定方法……88
第五章 轻质油品脱臭……92
第一节 概述……92
第二节 抽提脱臭……93
一、碱液抽提脱臭……93
二、添加助溶剂抽提脱臭……95
第三节 氧化脱臭……96
一、基于铅化合物的氧化脱臭过程……96
二、基于Cu^{++}的脱臭过程……97
三、氧化剂脱臭……98
第四节 吸附脱臭……99
一、13 x 分子筛吸附脱臭……99
二、4A分子筛吸附脱臭……99
第五节 梅洛克斯（Merox）脱臭……100
一、概述……100
二、硫醇氧化反应机理……101
三、Merox脱臭催化剂……109
四、Merox脱臭的新发展……113
第六章 脱硫及油品安定性……114
第一节 从石油馏分中除去和分出含硫化合物的方法……114
一、加氢脱硫……114
二、硫酸精制……119
三、吸附剂脱硫……120
第二节 轻质油品的不安定性……122

一、烃类化合物对油品安定性的影响…… 122
二、含硫化合物对油品安定性的影响…… 122
三、生成胶质沉淀的本质…… 126

第二篇　石油含氮化合物

第七章　概论…… 128
第一节　石油含氮化合物的成因…… 128
第二节　石油含氮化合物的分布…… 129
第三节　石油含氮化合物的族组成…… 131
第八章　石油含氮化合物的物理、化学性质…… 132
第一节　碱性氮化物…… 132
一、吡啶…… 132
二、喹啉…… 134
第二节　非碱性氮化合物…… 137
一、吡咯…… 137
二、咔唑…… 138
第三节　石油含氮化合物对石油加工及油品质量的影响…… 138
第四节　石油含氮化合物的分离…… 141
一、萃取法…… 141
二、液体色谱法…… 141
第五节　加氢脱氮…… 144

第三篇　石油含氧化合物

第九章　石油含氧化合物的分布及成因…… 149
第一节　石油含氧化合物族组成…… 149
第二节　石油羧酸…… 151
一、脂肪族酸…… 151
二、环烷酸…… 153
第三节　石油酚…… 155
第四节　中性含氧化合物…… 156
第五节　石油含氧化合物的成因…… 157
第十章　中质石油馏分和燃料中的含氧化合物…… 159
第一节　石油馏分中烃的自动氧化…… 159
一、氧在石油产品中的溶解和扩散…… 159
二、烃的自动氧化机理…… 160
第二节　烃的结构对自动氧化过程的影响…… 162
一、饱和烃…… 162
二、烷芳烃…… 162
三、不饱和烃…… 163
四、加速自动氧化的物质…… 165

五、自动氧化的抑制…… 166
第三节　石油含氧化合物的分离和分析方法…… 168
一、萃取分离…… 168
二、吸附色谱法…… 168
三、石油及其产品中含氧基团的测定方法…… 171
第四节　中质石油馏分含氧化合物利用的可能性…… 173
第五节　加氢脱氧化学…… 177
一、含氧化合物的加氢脱氧稳定性…… 177
二、加氢脱氧反应机理…… 177
三、加氢脱氧反应的动力学特性…… 181
四、加氢脱氧与加氢脱硫和加氢脱氮的比较…… 181
第十一章　环烷酸…… 182
第一节　石油及其产品中环烷酸的分布…… 182
第二节　从石油和石油产品中分离环烷酸的方法…… 183
一、湿皂化法…… 183
二、干皂化法…… 184
三、工业环烷酸…… 185
四、环烷酸脱除非皂化物的精制…… 185
五、环烷酸脱酚精制…… 187
第三节　环烷酸的物理性质和化学性质…… 187
第四节　环烷酸及其金属盐的利用…… 187
第五节　环烷酸的分析…… 190

第一篇　石油含硫化合物

第一章　概　　论

第一节　自然界中硫的分布

硫是古代文明所知的两种非金属元素之一，另一种是碳。在古代，硫的主要来源是火山。

硫很容易以元素形式得到，今天，大约有50%来自硫矿，30%来自熔炼气体，20%从二硫化铁回收。火山活动形成硫矿这是众所周知的。在日本，多数元素硫矿来源于火山。如在1936年日本北海道Siretoka半岛上的火山喷发，放出150 000立方米的元素硫。但是世界上最大的硫矿却是沉积的，与火山无关。这样的硫矿，被认为是由于硫酸盐生物还原的结果。

$$2CaSO_4 + 4C + 2H_2O \longrightarrow 4CO_2 + Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2$$

$$Ca(SH)_2 \xrightarrow{CO_2} CaCO_3 + H_2S$$

或

$$CaSO_4 + 4H_2 \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2S + 2H_2O$$

方程中的碳和氢是有机物质提供的。

硫化氢被氧化生成硫和水，硫便沉积下来：

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2S + 2H_2O$$

另外，硫酸盐的非生物作用也产生元素硫。

$$SO_4^{2-} + 3H_2S \longrightarrow 4S + 2H_2O + 2OH^-$$

在自然界中，硫还以与其它元素相结合的形式存在，如FeS_2（黄铁矿），Cu_2S（黄铜矿），PbS（方铅矿），ZnS（闪锌矿）等；还有大量的金属硫酸盐存在，如石膏$CaSO_4 \cdot 2H_2O$（这是最普遍的硫酸盐），重晶石$BaSO_4$、泻盐$MgSO_4 \cdot 7H_2O$和芒硝$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$等等。

在地下水、矿泉水、河水和海水中，含有大量可溶性的含硫盐类，其中主要是硫酸盐。由于气候条件和其它原因，这些水的组成全然不同，而且随着时间、地理位置及环境而有很大的变化。但这种变化在海水中并不显著。科学家们对二百多种海水进行分析所得到的结果表明：虽然海水中总盐量的变化较大，从0.7%到6%，但硫酸盐占总盐量的百分数变化较小，为7.74±0.12%。如以元素硫计算，海水中硫的重量百分数平均为0.088%，占第六位，其它元素含量依次为：氧—85.89%，氢—10.82%，氯—1.90%；钠—1.06%；镁—0.13%。0.088%这个数字似乎很小，假如这么多的硫以元素硫的形式从海水中完全释放出来，均匀地铺在地球表面上（包括陆地和水面），覆盖厚度可达2.3米。

海水和油田咸水是密切相关的，虽然关于咸水的起源还不太清楚，也不知道咸水中的盐是如何溶解进去的。但一般认为是由于海水保留在原矿床的沉积层中，而石油就是在原矿床中形成的。以后，残余的海水经若干变化，就变成了今天的油田咸水。

分析海水中的硫酸盐和油田咸水中含盐情况，可以看到（见表1—1），有的油田咸水总的含盐情况与海水相近，但是硫酸盐的浓度却变化极大。咸水中硫酸盐的浓度和石油中的硫

含量有很大关系。这是因为硫酸盐在细菌作用下生物还原产生硫化氢，而硫化氢是石油中含硫化合物的一个重要来源，这一点将在后面讨论。

表1—1 海水和堪萨斯油田咸水的含盐量

盐类	海水		拉塞尔		古德里奇		特乌朗		史密德	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
钙	421	1.20	1 690	5.01	1 080	3.34	640	1.33	3 580	6.43
镁	1 309	3.73	402	1.19	468	1.45	935	1.95	1 420	2.55
钠＋钾	11 139	21.70	10 400	30.85	10 700	33.12	16 000	33.34	15 800	28.38
碳酸盐	73	0.21	0		0		0		0	
酸式碳酸盐			404	1.20	546	1.69	1 420	2.96	170	31
硫酸盐	2 703	7.69	3 010	8.93	112	0.35	4 790	9.98	0	0
氯化合物	19 430	55.29	17 890	52.81	19 400	60.05	24 200	50.43	34 700	62.33
固体总量	35 140	100	33 706	100	32 306	100	47 985	100	55 670	100

地球大气中的硫主要是硫化氢和二氧化硫，它们来自工厂废气。

宇宙中也有元素硫存在，如在陨星中发现过元素硫，在恒星和星云中也发现了硫的光谱。有人曾估计，宇宙中硫元素含量居第九位。

表1—2是估计的地壳、宇宙及人体中各元素的含量，在地壳中硫元素含量居第十三位，在人体中为第九位。

表1—2 元素的相对含量

元素	地壳		宇宙*		人体	
	%（重量）	次序	相对含量	次序	%（重量）	次序
氧	46.6	1	25 000	3	63.03	1
硅	27.7	2	1 000	6	……	…
铝	8.13	3	91.8	11	……	…
铁	5.00	4	85.0	12	0.01	13
钙	3.63	5	49.0	13	2.46	5
钠	2.83	6	43.8	14	0.10	11
钾	2.59	7	3.16	19	0.12	10
镁	2.09	8	912	7	0.07	12
钛	0.44	9	1.68	22	……	…
磷	0.118	10	10.0	16	1.13	6
锰	0.100	11	6.85	18	……	…
氟	0.070	12	1.6	23	0.14	8
硫	0.0520	13	375	9	0.14	9
锶	0.0450	14	……	…	……	…
碳	0.0320	15	9 300	4	20.20	2

续表 1—2

氮	0.05	…	2 400	5	2.46	4
氢	……	…	150	10	……	…
氖	……	…	800	8	……	…
氦	……	…	3 800 000	2	……	…
氢	……	…	25 000 000	1	9.87	3

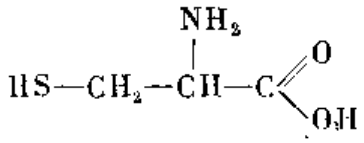
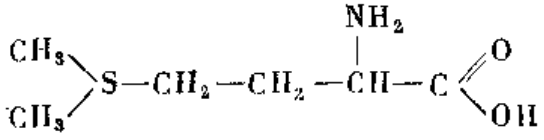
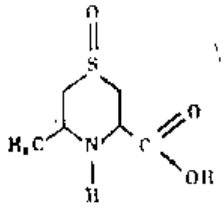
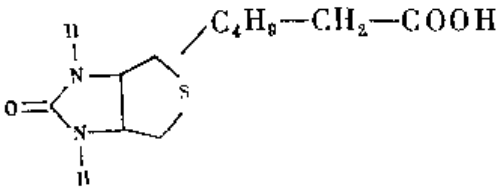
* 以硅为1 000

第二节 生物中的硫

硫虽是生物中不可缺少的元素之一，在生物中的含量却很小。在人体中，碳、氢、氧占绝对优势，硫只占0.14%，为人体中元素含量的第九位。鱼肌肉中硫含量为0.15～0.25%，蜗牛、蛤蚌、蚝中为0.4%，其中大部分以氨基乙磺酸的形式存在；陆地植物的叶子中有机硫含量0.1～0.4%，海生植物中硫含量很高，如褐色海藻含硫13%，某些细菌中的含硫可高达25%。

生物中的含硫化合物种类很多，表1—3列出了一些已鉴定出的具有代表性的含硫化合物。生物中含有大量硫化合物，这就成为石油中硫的一个重要来源。

表1—3 微生物、植物、动物中的有机硫化合物

名 称	结 构	举 例
半胱氨酸		羊毛、羽毛
氨基乙磺酸		哺乳动物的胆汁
甲硫基丁氨酸		洋白菜
环蒜碱		洋葱
生物素		酵母

第三节　石油中含硫化合物的成因

在石油中，硫主要是以结合硫的形式存在，即结合在有机化合物中。此外，元素硫和硫铁矿（FeS_2）等溶解和分散在油中，这种硫所占的百分数也较大。

石油的形成与化学和地质这两门学科紧密相关。近年来石油地球化学方面的主要成果基本上肯定了生物成因学说。大量的生命有机物如蛋白质、核酸、糖、类脂化合物以及各种各样的生物被埋藏后，在地球化学过程中，无论经什么机制，最后产生石油。石油中的烃来自生物中的碳和氢。由于生物中同时还含有硫、氧、氮元素，这些杂原子可能成为石油中非烃化合物的结构成分。

尽管对含硫石油的研究做了大量的工作，但石油硫化过程的机理仍不清楚。文献中关于石油含硫化合物形成机理的观点也不一致。将各种见解归纳为以下几点：

1.石油中的硫是从生物系统继承下来的；

2.石油中的含硫化合物是在碳酸盐存在下，元素硫和石油中的化合物反应的产物；

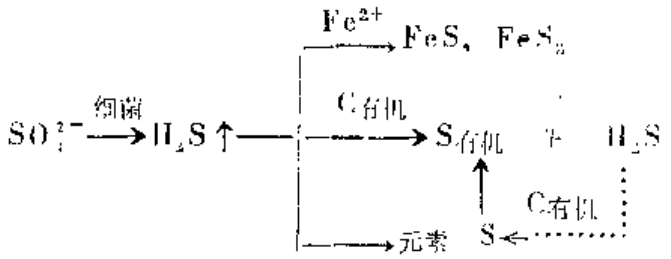
3.含硫有机化合物的形成是由于微生物还原硫酸盐的结果。

对各种色谱馏分和沥青质中硫同位素组成分析，并没有发现它们之间的不同，无疑，所有类型的含硫有机化合物的硫来源是统一的。因为极少有可能由不同的硫源按不同的机理形成的含硫有机化合物具有同样的同位素组成。

对于含硫有机化合物的生物继承性的假定，有很大的异议。在生物体中，最富硫的是蛋白质，然而有的蛋白质是原始有机物的最不稳定部分，容易破坏，因而不参加石油形成的过程，即使假定所有蛋白质都保存下来，其中的硫都转化成石油的含硫有机化合物，那么也不足石油含硫量的2%。在生物中硫含量一般都小于0.5%，而在石油中，除低硫石油含硫量为0.01—0.1%外，含硫和高含硫石油的含硫量有时却很高，如美国犹他州西普（Seep）石油含硫量高达13.95%，中国江汉王场潜一段原油含硫10.1%，德国Etgel石油含硫9.6%。含硫量1—5%是较普遍的。显然，这么高的含硫量决不可能完全由原来的生物继承而来。此外，石油中的含硫化合物不同于烃，到现在还没有找到与生物体含硫化合物结构完全相似的化合物。

石油硫化最普遍的观点是微生物还原海水中的硫酸盐的结果。对此观点最有利的证据是石油、H_2S及硫酸盐中硫的同位素组成的变化。因为，微生物还原硫酸盐产生的元素硫和H_2S，比较富集轻同位素，而大多数石油中的硫与海水中的硫酸盐，比较更富集轻同位素。

近年来，应用放射性硫酸盐进行研究得到了微生物还原硫酸盐的机理的总流程。



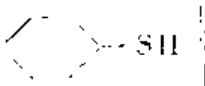
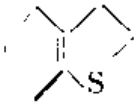
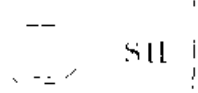
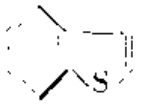
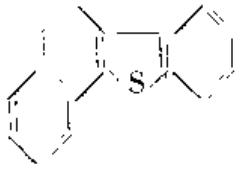
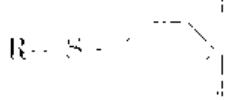
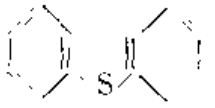
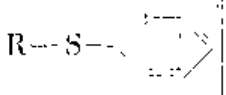
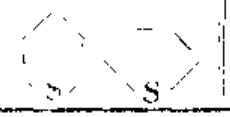
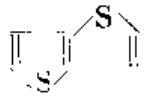
一般，硫酸盐的还原要在700℃左右的高温下才能完成。这在一般的地质条件下是不可能的。但在有硫还原菌存在时，由于细菌的特殊催化作用，还原可在50℃左右发生，这在油气藏存在的自然地质条件下是完全可能的。已发现多种硫还原菌，如去磺孤菌属（De-

Sulforibrio），这种硫还原菌的功能在于它可以把有机物质与元素氢，作为其生物活动的能源，利用硫酸盐中的氧去氧化有机物和氢，同时，硫酸盐还原成硫化氢。

咸水或石灰岩砂岩中的硫酸盐在地层中细菌的作用下生物还原生成硫化氢。硫化氢除一部分逸出外，另一部分被氧化生成元素硫。元素硫和硫化氢都能与石油中的烃反应生成有机硫化合物。

目前已从石油中鉴定出几百种含硫化合物，如果将其分类，大约有如表1—4中列出的14类。也可分成硫醇、硫醚（链状硫醚、环硫醚、烷基芳基硫醚）、噻吩、二硫化物（多硫化物）及其它未知结构的硫化物。

表1—4　原油中已鉴定的含硫有机化合物的类型

序号	名　称	结　构	序号	名　称	结　构
1	烷基硫醇	R—SH	8	噻　吩	
2	环烷硫醇		9	硫杂茚满	
3	芳基硫醇		10	苯并噻吩	
4	二烷基硫醚	R—S—R′	11	苯并萘噻吩	
5	烷基-环烷基硫醚		12	二苯并噻吩	
6	烷基-芳基硫醚		13	二硫醚	R—S—S—R
7	环硫醚		14	噻吩并噻吩	

这些硫化物中有些可能是石油形成过程中硫化的结果。石油硫化的反应是很复杂的，但可以通过对可能生成石油含硫化合物的反应进行热力学分析，来判断哪一些硫化反应在自然地质条件下是可能发生的。热力学上判断反应能否自动进行的标准是反应的自由能 ΔG_T° 数值。$\Delta G_T>0$，反应不能自动发生；$\Delta G_T^\circ<0$，反应可能自动进行。负值越大，反应深度越大。

表1—5列出了一些形成含硫有机化合物反应的 ΔG_T° 数值。

硫醇的生成

一般认为，石油硫化的第一步就是生成硫醇，生成硫醇的反应可能有以下几种：

1.烯烃与硫化氢反应：

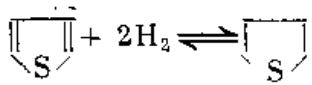
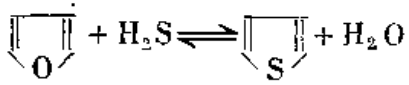
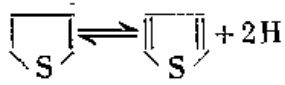
$$CH_2=CHCH_2CH_3+H_2S\rightleftharpoons HSCH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3-CHCH_2CH_3+H_2S\rightleftharpoons CH_3CHCH_2CH_3$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad SH$$

表1—5　200—700K某些有机物硫化反应的自由能ΔG_T° (kJ/mol)

反应	反应式	200K	300K	400K	500K	600K	700K	800K
生成硫醇的反应	$CH_2{=}CHCH_2CH_3+H_2S\rightleftharpoons HSCH_2CH_2CH_2CH_3$	−41.07	−27.63	−11.02	+0.04	+14.11	+28.22	／
	$CH_2{=}CHCH_2CH_3+H_2S\rightleftharpoons CH_3CHCH_2{-}CH_3$ (SH)	−47.35	−33.16	−19.62	−3.73	+11.18	+26.13	／
	$C_2H_6+S\rightleftharpoons C_2H_5SH$	+35.51	+16.08	−5.95	−27.80	−52.71	−79.88	／
	$C_2H_6+H_2S\rightleftharpoons C_2H_5SH+H_2$	+185.32	+60.67	+61.21	+61.34	+61.17	+60.67	／
生成硫醚的反应	$2C_2H_6+H_2S\rightleftharpoons(C_2H_5)_2S+2H_2$	+112.08	+116.14	+119.28	+121.71	+123.68	+125.27	／
	$H_2C{=}CHCH_2CH_3+C_2H_5SH\rightleftharpoons C_2H_5SC_4H_9$	−49.03	−34.37	−19.13	−2.30	+8.47	+28.09	／
	$(C_2H_5)_2S_2\rightleftharpoons(C_2H_5)_2S+S$	−5.32	−3.81	−2.43	−1.13	+0.04	+1.09	／
	$C_4H_8O+H_2S\rightleftharpoons C_4H_8S+H_2O$	−72.85	−72.76	−71.81	−73.18	−74.02	+33.49	／
		−102.28	−77.75	−54.09	−29.73	−4.98	+19.97	／
生成噻吩的反应		−105.42	−105.13	−104.83	−104.67	−104.58	−104.67	／
		／	／	+56.02	+31.53	+6.49	−19.09	−44.59

从表1—5可见，在300K，400K（27℃，127℃）的温度下，烯烃与硫化氢反应生成硫醇在热力学上是可能的。由于在形成石油的生物碎片中含有大量烯烃，同时，石油形成时地层的温度最通常的是70－80℃（也有人认为在200℃以下）。因而在石油形成过程中，完全可以生成硫醇。对大量的原油样品进行分析，基本上不含烯烃，也可以认为这是烯烃与硫化氢发生反应的结果。

2.烷烃与元素硫的反应：

$$C_2H_6 + S \rightleftharpoons C_2H_5SH$$

这个反应在400K以上的 ΔG_T° 都为负值。在矿床中，短期内也有可能存在400K以上的温度条件。也就是说烷烃与元素硫的反应有可能发生，但是烷烃与硫化氢的反应在热力学上却是不可能的。因为在200—700K范围，该反应 ΔG_T° 大于零。

3.二硫化物（多硫化物）还原：

$$RSSR \underset{[O]}{\overset{+H_2}{\rightleftharpoons}} 2RSH$$

在很多原油中，同时有硫醇和二硫化物存在，虽然硫醇极易氧化成二硫化物，但并非所有二硫化物都是硫醇氧化的结果，也有可能是原来石油中就有的。二硫化物或多硫化物在硫的作用下也可还原生成硫醇。

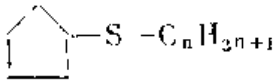
硫醚的生成

石油中硫醚形成的途径可能有以下几种：

1.烯烃与硫醇反应：

$$H_2C{=}CHCH_2CH_3 + C_2H_5SH \rightleftharpoons C_2H_5SC_4H_9$$

这一反应在低于500K的温度下 $\Delta G_T^\circ < 0$，因此，在地层条件下是可能发生的。某些侧链上带双键的环状化合物，也有可能与硫醇反应生成烷基环烷基硫醚：



2.二硫化物分解：

$$(C_2H_5)_2S_2 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2S + S$$

此反应在200K—500K的温度条件下 $\Delta G_T^\circ < 0$，说明有可能在石油形成过程中发生。

3.硫与其他杂原子交换（如图1—1）：

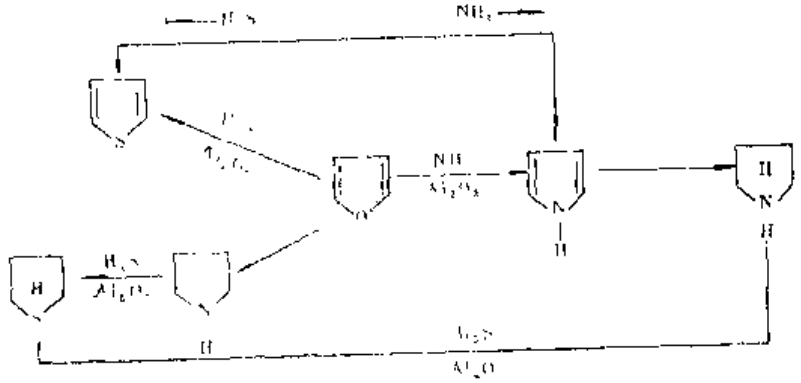
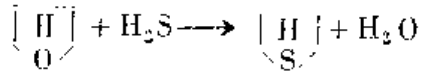
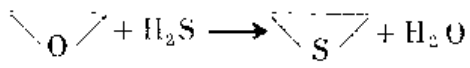


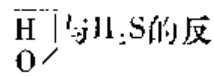
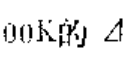
图1—1 吡啶、呋咯和环状硫化合物之间的转化反应

图1—1的转化反应，一般要高于400℃才能实现，这在现在所知道的地层条件下是不可能的，因为地层中最大转化温度是200℃。由于大多数硫杂环烷的热力学数据是不知道的，可以

假设下面几种类似的反应：

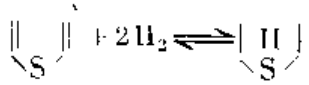




 与H_2S的反应在200—700K的 ΔG_T 都为负值，  与H_2S在150℃以下，反应有利于生成2-硫杂环丙烷。计算结果表明，在200℃下反应达到平衡要几百年，这个时间与地质年代相比是微不足道的。因此可以认为，硫杂环丙烷及类似的硫杂环烷的形成在石油生成过程中是符合热力学要求的。

另外，有铁族催化剂存在，在150～200℃以及一定压力条件下，硫化氢和元素硫的作用可将含氧化合物转化成含硫化合物(硫醇或硫醚)。同样，四氢呋喃催化转化成硫杂环戊烷。

4.噻吩加氢：

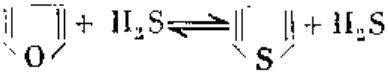


在 200～600K 范围内此反应 $\Delta G_T^\circ<0$，因此，噻吩加氢生成硫杂环戊烷在地质条件下在热力学上是可能的。

噻吩的生成

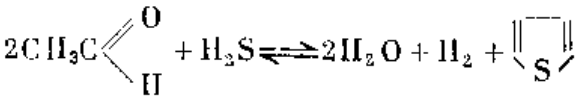
石油中噻吩的来源在今天仍有极不相同的看法，因为在生物质中含噻吩结构的化合物极少。但近几年来从石油中已分离和鉴定出噻吩及其同系物，证明在原油硫化过程中确实有噻吩生成，但形成的过程并不清楚，有可能经过下列反应：

1.取代吡咯或呋喃环中的氮或氧原子：

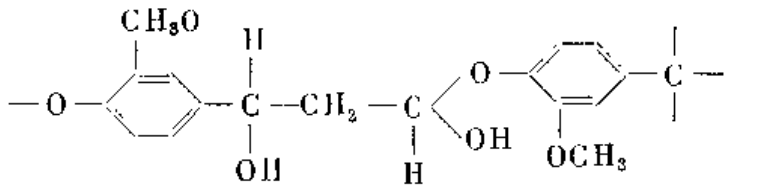


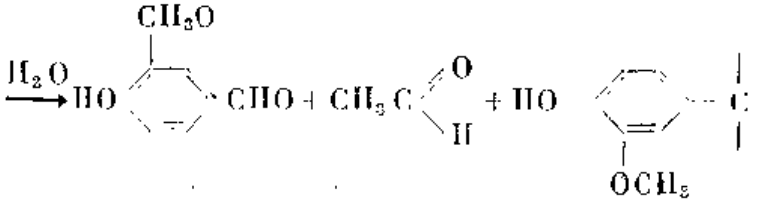
此反应在200—700K范围内ΔG_T° 都为负值，说明在热力学上是可能的。

2.醛与硫化氢的反应：



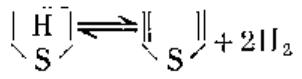
此反应在200—700K范围内ΔG_T° 值全为负值。乙醛的来源有可能是似木素化合物水解时缩醛键发生分裂形成的：





在年轻的淤泥中曾发现属于醛酮结构的羰基，说明醛与H_2S的反应有可能在早期成岩作用时发生。

3.硫杂环戊烷脱氢



按表1—5的数据，噻吩加氢生成硫杂环戊烷的反应在200—600K范围内ΔG_T^0都为负值，那么在此条件下，逆反应即硫杂环戊烷脱氢生成噻吩在热力学上就是不可能的。

综上所述，关于石油有机硫化物的起源可以提出以下历程：在石油物系形成的最初阶段（退化过程开始发展之前）硫向石油中侵入。但不引起原始分子的显著破裂，因而主要形成带饱和杂环和碳骨架与前驱物质接近的硫化合物，同时硫把生物残片缝合起来，而形成一种带硫的物质。缝合产物的分子量很大，所以转入胶质、沥青质中去，年轻石油的胶质、沥青质最富硫醚硫。在遵从自由基机理的退化过程中，导致低沸组分的累积和重质馏分的芳构化。热稳定性差的硫化物发生分解，同时一部分氢化噻吩发生去氢转变为噻吩环。硫和H_2S与过程中产生的自由基发生作用，导致脂肪族硫醇、硫醚和二硫化物的生成。硫与不同碳原子结合的优先顺序，取决于自由基的相对稳定性和分解分子中伯、仲、叔碳原子的相对数量。这些作用的结果，使石油中元素硫的含量越来越少，而留在石油中主要的硫化合物，在轻馏分中是脂肪族硫化物，在重馏分中是噻吩类硫化物。与此同时，稳定性最强的多芳基噻吩类很快地累积起来。

第四节　石油中含硫量及分布

1.世界主要产油国家的原油含硫量

我们通常所说的含硫原油是指含硫量在0.5%以上的原油，高硫原油是指含硫量在2%以上的原油。目前国外含硫原油和高硫原油占石油总产量的75%左右，其中半数产自中东地区。

世界各地区石油平均含硫量（重量%）估计如下：

澳大利亚	0.10	苏联	2.15
北非洲	0.32	中东	2.24
北美洲	0.72	拉丁美洲	1.74

我国原油含硫量普遍较低，含硫1—2%的只有孤岛油田原油和江汉油田原油，其次是胜利油田原油，含硫0.8%，其它油田含硫均小于0.5%，属于低硫原油（表1—6）。

表1—6　我国石油含硫量、含氮量及比重

原　油	比重（d_4^{20}）	含硫量（%）	含氮量（%）
大庆	0.8615—0.8666	0.12	0.13
胜利 101	0.9005	0.80	0.41
孤岛	0.9640	1.8—2.0	0.5
滨南	0.9024	0.3	0.24
大港	0.8826	0.12	0.23

续表 1—6

任丘	0.8837	0.3	0.28
玉门	0.8662	0.1	0.3
克拉玛依	0.8708	0.1	0.23
江汉	0.8735	1.35—2.0	0.36 -0.30
雁翎混合	0.8902	0.47	0.4
霸县	0.8386	0.1	—

2.原油含硫量与地质年代、比重、残碳的关系

如上所述，石油的硫化是微生物还原海水中的硫酸盐的结果。那么究竟在石油形成的哪一个阶段产生含硫有机化合物，还没有统一的意见。一种观点认为，含硫有机化合物是在原始有机物质埋藏期内形成的；另一种观点认为，主要的含硫有机化合物的形成是发生在形成矿床后，微生物还原油层水中的硫酸盐的结果。有关专家们对世界上2000种石油样品进行实验分析，并对实验数据进行统计处理，找出了石油硫含量的普遍规律(表1—7)。结果表明从

表1—7 石油平均含硫量与地层地球化学特性的关系

地层年代	埋藏深度 (km)	石油含硫量，%(重) 地层 碳质	地层 陆源	平均	地层年代	埋藏深度 (km)	石油含硫量，%(重) 地层 碳质	地层 陆源	平均
第三纪	1	0.77	2.74	1.17	三叠纪	1	0.75	—	0.75
	1—2	0.45	2.00	0.59		1—2	1.12	—	1.12
	2—3	0.33	2.31	0.61		2—3	0.07	1.02	0.66
	3—4	0.23	—	0.23		3—4	—	0.61	0.61
	4	0.26	—	0.26					
古生代	1	0.65	2.64	1.35	二叠纪	1	0.36	1.83	1.02
	1—2	0.82	3.08	1.92		1—2	0.49	1.32	1.26
	2—3	0.39	1.26	0.67		2—3	0.43	1.02	0.72
	3—4	0.40	0.41	0.40		3—4	0.10	0.54	0.36
						4	—	0.20	0.20
白垩纪	1	0.73	2.83	1.65	石炭纪	1	0.27	2.51	1.25
	1—2	0.66	3.11	1.42		1—2	1.91	2.49	2.22
	2—3	1.14	2.54	1.22		2—3	0.83	1.59	1.17
	3—4	0.31	1.46	0.69		3—4	0.10	0.83	0.34
	4	0.39	—	0.39					
侏罗纪	1	0.34	0.63	0.40	泥盆纪	1	0.34	0.58	0.42
	1—2	0.38	2.30	0.87		1—2	1.66	0.77	1.46
	2—3	0.36	1.66	0.62		2—3	0.84	0.73	0.78
	3—4	0.15	0.78	0.63		3—4	0.55	0.38	0.44
	4	0.17	—	0.17		4	—	0.10	0.10

上述过程的反应机理中，既然有氢的转移，一定会有新的贫氢的硫化合物生成。可以认为，这些贫氢化合物大部分是属于“残余硫”的范畴，但按图1—2“残余硫”的含量是逐渐下降的，这是由于图1—2中只是低沸点馏分。

表1—8是苏联石油高沸点馏分含硫量与地质年代的关系。从表1—8可看到，二叠纪到石

表1—8　苏联伏尔加—乌拉尔地区石油的馏出油和残渣油中的硫分布

矿层地质年代	在下列温度下切割时馏出油/残渣油中的硫分布		
	300℃	400℃	450℃
二叠纪	39/61	—	—
石炭纪	23/77	30/70	40/60
泥盆纪	13/87	28/72	36/64

炭纪，残渣油含硫量逐渐升高。这是由于在二次转化中，贫氢的硫化合物聚合和缩合的结果。因此可以认为在低沸点馏分中主要是含富氢的硫化合物，在高沸点馏分中或残渣油中则集中了贫氢硫化合物。硫醚RSR(贫氢)，不稳定，易转化，因而随地质年代增加而减少，缩合后处于高沸点石油馏分中。硫醇(富氢)热力学稳定，随地质年代而增加，也不易转化。所以在低沸点馏分中，这种假定与热力学的研究是一致的。因为硫化合物的热力学稳定性是按下列次序升高的：

硫醚＜二硫醚＜硫醇＜噻吩。

图1—2指出石油的平均密度随地质年代的变化，与含硫量的变化极相似，随着地质年代的增长，最初是升高然后逐渐降低，在较老地质年代的油中又出现密度的稍微升高，这是因为芳烃含量增加的缘故。

另外，从大量的原油性质数据可以得到这样的结论：含硫量大的原油，一般比重都较大、残炭值较高；采掘深度越深，硫含量一般也越低。

3.石油中含硫化合物的类型及分布

对几十种原油含硫化合物的分布进行评定研究，结果如表1—9。从表中可以看到，原油中硫化合物的类型变化是相当大的，这与原油的地质历史和地质化学历史有关。巴依柯娃及其合作者对245种苏联含硫和高硫石油进行研究，其统计数据证明：石油中硫醚占含硫化合物的

表1—9　石油中硫的分布

	平均值（%）	样品数目
总硫	1.64±1.97	78
脂肪族硫醚硫	18.9±9.2	25
烷芳基硫醚硫	25.8±9.7	24
噻吩硫	3.30±1.8	13
苯并噻吩硫	5.8±3.4	78
二苯并噻吩硫	9.0±4.6	78
苯并萘噻吩硫	5.9±2.3	26
残余硫	12.8±13.6	78

上述过程的反应机理中，既然有氢的转移，一定会有新的贫氢的硫化合物生成。可以认为，这些贫氢化合物大部分是属于“残余硫”的范畴，但按图1—2“残余硫”的含量是逐渐下降的，这是由于图1—2中只是低沸点馏分。

表1—8是苏联石油高沸点馏分含硫量与地质年代的关系。从表1—8可看到，二叠纪到石

表1—8　苏联伏尔加—乌拉尔地区石油的馏出油和残渣油中的硫分布

矿层地质年代	在下列温度下切割时馏出油/残渣油中的硫分布		
	300℃	400℃	450℃
二叠纪	39/61	—	—
石炭纪	23/77	30/70	40/60
泥盆纪	13/87	28/72	36/64

炭纪，残渣油含硫量逐渐升高。这是由于在二次转化中，贫氢的硫化合物聚合和缩合的结果。因此可以认为在低沸点馏分中主要是含富氢的硫化合物，在高沸点馏分中或残渣油中则集中了贫氢硫化合物。硫醚RSR(贫氢)，不稳定，易转化，因而随地质年代增加而减少，缩合后处于高沸点石油馏分中。硫醇(富氢)热力学稳定，随地质年代而增加，也不易转化。所以在低沸点馏分中，这种假定与热力学的研究是一致的。因为硫化合物的热力学稳定性是按下列次序升高的：

硫醚＜二硫醚＜硫醇＜噻吩。

图1—2指出石油的平均密度随地质年代的变化，与含硫量的变化极相似，随着地质年代的增长，最初是升高然后逐渐降低，在较老地质年代的油中又出现密度的稍微升高，这是因为芳烃含量增加的缘故。

另外，从大量的原油性质数据可以得到这样的结论：含硫量大的原油，一般比重都较大、残炭值较高；采掘深度越深，硫含量一般也越低。

3.石油中含硫化合物的类型及分布

对几十种原油含硫化合物的分布进行评定研究，结果如表1—9。从表中可以看到，原油中硫化合物的类型变化是相当大的，这与原油的地质历史和地质化学历史有关。巴依柯娃及其合作者对245种苏联含硫和高硫石油进行研究，其统计数据证明：石油中硫醚占含硫化合物的

表1—9　石油中硫的分布

	平均值（%）	样品数目
总硫	1.64±1.97	78
脂肪族硫醚硫	18.9±9.2	25
烷芳基硫醚硫	25.8±9.7	24
噻吩硫	3.30±1.8	13
苯并噻吩硫	5.8±3.4	78
二苯并噻吩硫	9.0±4.6	78
苯并萘噻吩硫	5.9±2.3	26
残余硫	12.8±13.6	78

10—30%。硫醚硫含量与总硫量之间的关系可以表示为：

$$y = 0.821x - 0.0211$$

式中 y——石油中硫醚硫含量，%；

x——石油总硫含量，%。

石油中含硫化合物的族组成与沉积石油的岩石有关，而与石油的地质年代和石油总硫量无关。研究结果认为，砂岩沉积石油主要含热稳定性高的含硫有机化合物，不含活性硫。此种石油加工所得馏分油中的含硫有机化合物主要是硫醚和噻吩。石灰岩沉积石油含有大量不稳定含硫有机化合物，如硫醇，其馏分油含硫有机物中主要是硫醇，还有少量的硫醚和噻吩。

一些石油地质工作者，根据石油中非噻吩硫、苯并噻吩硫、二苯并噻吩硫和残余硫含量之间的关系，再考虑地质年代，埋藏深度等因素，将原油按硫化合物含量之间的关系分成三类：

1）未成熟油：特点是含较大量的相对不稳定的硫化合物，如非噻吩型硫醚，在地质上埋藏深度较浅。2）成熟油：特点是含较大量的较稳定的硫化合物，如二苯并噻吩和较少的不稳定非噻吩型硫化合物，在地质上，这类油埋藏深度一般大于3000米。3）转化期油：硫化合物的分布介于未成熟油与成熟油之间，一般埋藏深度低于1500米。

由此可见，研究石油中硫化合物的类型及分布不仅对于石油的加工有特别意义，而且对于研究石油的形成，勘探低硫石油也极为重要。

石油产品中含硫化合物的类型和分布不仅与原油性质有关，而且与加工过程有密切关系。不同加工过程所得到的同一馏分中含硫化合物类型是不同的。一般，在煤油馏分中，直馏馏分的烷基硫醚较多，热裂化馏分的芳基硫醚较多，而二硫化物却很少。若热加工条件苛刻，产品中甚至没有二硫化物。这也说明二硫化物很不稳定。

除了表1—8中列出的含硫化合物外，石油中还含有元素硫和硫化氢。

元素硫在烃中有一定的溶解度，因此在原油以及从石油的低沸点馏分到重质馏分，胶质及残渣油中都发现有元素硫存在。在各种直馏燃料中，元素硫的含量可达0.2—2.38%，而在石油中则含量可高达1%。石油及其产品中的元素硫一部分是原生的，一部分是在二次加工过程中由于某些不稳定硫化合物（如多硫化物）的分解形成的。在高温下（高于150℃），元素硫可能与某些烃类反应，生成新的含硫化合物和H_2S，如与烯烃反应生成硫杂烷和多硫化物类硫化物，在275—285℃，元素硫与正庚烷作用生成硫杂环戊烷。实际上，元素硫与烃反应时，首先是生成硫醇和硫醚，H_2S是二次产物。

元素硫的一个显著特点是与有色金属有很强的反应能力，如青铜与含有极少量元素硫（0.001—0.005）的油品接触时，青铜变黑，生成一层CuS膜。这一方面说明了元素硫对金属的腐蚀性；另一方面，青铜表面上生成的CuS膜防止了铜对烃的催化氧化作用，因而元素硫又可起抗氧化剂的作用。此外元素硫能与金属汞很快反应生成HgS，利用这个性质可以测定油品中元素硫的含量。

在含硫石油加工的液体及气体产品中都含有硫化氢。

H_2S是弱酸，具有很强的反应能力，在空气中很易氧化生成元素硫，极易溶于烃类，特别是芳烃。在烃中的溶解度如表1-10所示。

表1—10 H_2S在烃中的溶解度，20℃(气)，体积/体积

烃	己烷	辛烷	十二烷	环己烷	苯	甲苯	水
溶解度	6.3	6.8	5.7	7.5	15.58	16.9	3.362(0.505g/100g)

石油加工中，开始分解出硫化氢的温度主要决定于石油中所含硫化合物的稳定性，如果出现H_2S的温度低，表明油中所含硫化合物不稳定。

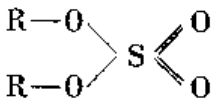
H_2S可以用来制造硫酸和元素硫。

H_2S和元素硫都是活性硫，具腐蚀性，特别对铜及其合金，也腐蚀钢铁设备。若钢中含10%铬，腐蚀性可大大降低。温度愈高，腐蚀愈严重，每升高100℃，腐蚀速度增加一倍。

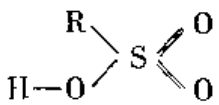
馏分油中溶有H_2S和元素硫，一般用2—15%的NaOH溶液洗涤除去。

关于H_2S和元素硫在无机化学及其它书中有详细论述，不再重复。

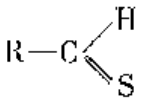
石油及其产品中还有大量未确定的含硫化合物，即残余硫。有的占含硫化合物的大多数，特别在重质馏分中。这部分硫化合物更多，它们可能有以下几种类型：



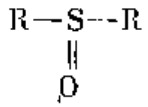
烷基磺酸盐



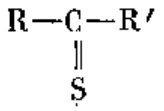
磺酸



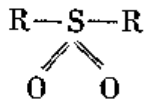
硫醛



亚砜



硫酮



砜

这些化合物中有的稳定性低，易发生分解，甚至还会发生水解、氧化、缩合和聚合。大量的含硫化合物，特别是低稳定性的，如硫醇等，其氧化产品最终是磺酸。生成磺酸是燃料酸值增加、颜色变深、腐蚀加重并生成沉淀的重要原因。

第二章　硫醇与硫酚

硫醇和硫酚是和醇、酚类似的化合物。可以把它看作是硫化氢分子（H_2S）中的一个氢原子被烃基取代的衍生物，也可以看作是烃分子中的氢原子被一个巯基（－SH）取代的衍生物。其通式为RSH，其中R可以是烷基、环烷基或芳基。

硫醇是具有特殊气味的化合物，例如正丙硫醇的气味类似于新切开的葱头发出的气味，烯丙硫醇的气味和大蒜相近。臭鼬的分泌液中含有多种硫醇，散发出恶臭气味，以防外敌接近。低级硫醇的气味特别强烈，例如每升空气中如果含有1×10^{-8}克的乙硫醇，即可感觉到臭味。所以，可在煤气中加少量低级硫醇，利用其特殊的臭味，检查煤气管线是否漏气。但是，当硫醇的浓度很高时，臭味消失，而且有类似于氯仿的气味。高分子量的硫醇臭味减弱，随着碳链增长，其气味越来越淡。

硫醇和硫酚是石油及石油产品中的一类主要的硫化物，它们对石油的加工及石油产品的质量有很大的影响。

第一节　石油及其产品中的硫醇

以前，在石油中是否确实存在硫醇始终是一个疑问。直到1925年，伯奇（Birch）和诺里斯（Norris）从珀逊（Persion）原油中检出四种低分子硫醇，才得以证实。以后由美国石油学会第48号研究课题（API48 Research Project）及其它国家的研究人员陆续分离和鉴定出多种硫醇。目前从石油中分离和鉴定的硫醇主要有三类，即烷基硫醇、环烷基硫醇和芳香族硫醇。其数量约有50多种。

不同的原油，硫醇的含量和组成有很大的差别。如伊朗的达里乌斯（Darius）原油硫醇含量较高，而埃及的巴克尔（Bakr）原油和美国的威明顿（Wilmington）原油中硫醇含量很小（见图2—1）。不同原油所含的单个硫醇也有很大的差别，表2—1列出几种原油中存在的单个硫醇及其含量。

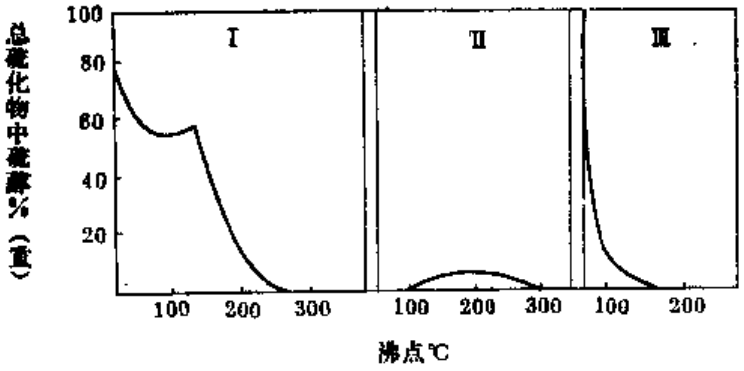


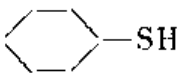
图2—1　不同原油的硫醇分布

Ⅰ，伊朗达里乌斯原油；Ⅱ，埃及巴克尔原油；Ⅲ，美国威明顿原油

表2—1 不同原油的单个硫醇含量

化合物		原油硫醇含量		
名称	结构式	威逊(美)，%(重)	利比亚，mg/l	阿拉伯，mg/l
甲硫醇	CH_3SH	0.00240	0.029	
乙硫醇	CH_3CH_2SH	0.00530	0.231	
1-丙硫醇	$CH_3CH_2CH_2SH$	0.00041	0.274	
2-丙硫醇	$CH_3\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$	0.00199	1.789	
1-丁硫醇	$CH_3CH_2CH_2CH_2SH$	痕量	0.159	
2-丁硫醇	$CH_3CH_2\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$	0.00386	0.377	
2-甲基-1-丙硫醇	$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}H-CH_2SH$	0.00003	0.072	
2-甲基-2-丙硫醇	$CH_3-\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$	0.0055	0.159	
1-戊硫醇	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2SH$		0.375	
2-戊硫醇	$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$	0.00140	0.779	
3-戊硫醇	$CH_3CH_2\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{C}}HCH_2CH_3$	0.00057		
2-甲基-1-丁硫醇	$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_2SH$		0.043	
3-甲基-1-丁硫醇	$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_2CH_2SH$		0.173	
2-甲基-2-丁硫醇	$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$	0.00126	0.144	
3-甲基-2-丁硫醇	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}H-\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{C}}H-CH_3$		0.101	
2,2-二甲基-1-丙硫醇	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_2SH$			0.047

续表 2—1

2-己硫醇	$CH_3CH_2CH_2CH_2CHCH_3$ (SH)	0.0028	1.04	0.769
2-甲基-2-戊硫醇	$CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_2$ (SH)			
2-甲基-3-戊硫醇	$CH_3CH(CH_3)CH(SH)CH_3$			
1-庚硫醇	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SH$		0.361	
2-庚硫醇	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(SH)CH_3$		0.851	
2-辛硫醇	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH(SH)CH_3$		0.303	0.396
环己硫醇		0.00120		

通常，硫醇集中在低沸点的馏分中，其含量有时可达含硫化合物总量的40—50%，甚至高达70%。随着馏分油的沸点升高，硫醇的含量减少，高于300℃的馏分中，几乎不存在硫醇。

石油中的硫醇最多的是烷基硫醇，环状化合物极少。如美国威逊石油中，已检出47种硫醇，其中40种为烷基硫醇，6种为环烷硫醇，一种硫酚。在烷基硫醇中主要是叔硫醇和仲硫醇。

我国含硫原油中的硫化物还未进行系统的研究，只是在研究胜利原油焦化汽油变色的过程中曾用气相色谱鉴定出20个硫醇。其中有异丙硫醇、异丁硫醇、异戊硫醇、正戊硫醇、正己硫醇、正庚硫醇、正辛硫醇及苯硫酚等。

表2—2　胜利直馏和二次加工馏分油中硫醇的含量

油　样	含硫（%）	硫醇硫（ppm）
常压塔顶馏分	0.015	10.6
第一馏出油	0.098	5.9
航煤	——	0.9
焦化汽油	0.91	2165
焦化柴油	0.423	279～390
催化汽油	0.365	170～200
催化柴油	0.56	22～72

二次加工的油品中，大量硫醇是由含硫有机化合物的热分解和催化分解而来。尤其是脂肪族硫醚极容易分解为硫醇：

$$RCH_2CH_2SCH_2CH_2R' \longrightarrow RCH_2CH_2SH + R'CH{=}CH_2$$

不同的原料、不同的加工过程所得的油品，硫醇的含量差别很大。表2—2是胜利原油直馏和二次加工馏分油中的硫醇含量。

第二节　硫醇的物理性质

由于硫醇不能象醇那样形成强的分子间氢键，因而硫醇的沸点比相应的醇要低得多。这对于低级硫醇是比较明显的。但是，随着碳链的增长，烷基对醇分子中的羟基有屏蔽作用，醇形成氢键的能力减弱。使硫醇和醇的沸点差别逐渐减小，到7个碳原子后，硫醇的沸点比相应的醇略高（表2—3）。

表2—3　硫醇和醇的沸点比较

化合物	沸点，℃		
	X=S	X=O	XH=Br
CH_3XH	5.96	64.5	3.6
CH_3CH_2XH	34.7	78.3	38.4
$CH_3CH_2CH_2XH$	67.5	97.2	71.0
$CH_3(CH_2)_2CH_2XH$	98.0	117.7	101.6
$CH_3(CH_2)_3CH_2XH$	126.5	137.9	129.7
$CH_3(CH_2)_4CH_2XH$	151.5	156.5	155.3
$CH_3(CH_2)_5CH_2XH$	176.2	176.3	180.0
$CH_3(CH_2)_6CH_2XH$	199.1	194.7	201.5
$CH_3(CH_2)_7CH_2XH$	220.1	213.5	—
	169.5	182.2	—

硫醇的氢键比醇弱得多，已从核磁共振谱和红外光谱中得以证明。如在红外光谱中，S—H键的特征吸收频率在2600—2550（cm^{-1}）处。硫醇的物态和使用的溶剂不同时，吸收频率变化极小，这与O—H键的情况完全不同，说明氢键极弱。又如苯硫酚的单体和二聚体之间，在室温和在CCl_4中的平衡常数只有0.0001（mol^{-1}）。说明硫醇分子之间只有极弱的缔合现象，随着碳原子数的增加，缔合程度更低。

由于硫醇与水分子之间的氢键比醇弱得多，因此硫醇在水中的溶解度比醇小得多（表2—4）。

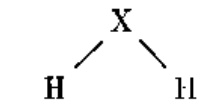
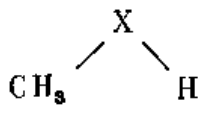
表2—4 硫醇和醇在水中的溶解度

化合物	溶解度，g/l	
	X=S	X=O
CH_3XH	23.30	∞
CH_3CH_2XH	6.76	∞
$CH_3CH_2CH_2XH$	1.96	∞
$CH_3(CH_2)_2CH_2XH$	0.57	8.00
$CH_3(CH_2)_3CH_2XH$	0.164	2.70
$CH_3(CH_2)_4CH_2XH$	0.047	0.59
$CH_3(CH_2)_5CH_2XH$	0.0138	0.10
$CH_3(CH_2)_6CH_2XH$	0.0040	0.33
$CH_3(CH_2)_7CH_2XH$	0.00115	—

第三节 硫醇的化学性质

表2—5，表2—6列出硫醇的键角和离解能。

表2—5 硫醇和醇的键角

化合物	键角（度）	
	X=S	X=O
	92.2±0.10	104.45±0.10
	100.3±0.2	108±2

从表2—5及表2—6可见，S—H和C—S键分别比O—H和C—O键的键离解能小，因此，从S—H键脱氢比从O—H键脱氢生成自由基更容易。从键角的不同，可见硫醇中硫原子的成键轨道比氧原子具有较大的 p 特征。因此，虽然硫醇和醇是类似的化合物，但是其化学性质有很大的差别。

一、酸性

硫醇和醇相比，由于S—H键比O—H键弱，使硫醇的酸性比相应的醇强。表2—7列出某些硫醇和醇的pK_a值。

表2—6 硫醇和醇的离解能

化合物	键离解能，kJ/mol	
	X=S	X=O
HX—H	373	486
CH_3X—H	373	419
CH_3CH_2X—H	364	265
CH_3—XH	281	377
C_2H_5—XH	266	377
$ArCH_2$—XH	222	306

表2—7 硫醇和醇的pK_a值

化合物	pK_a	
	X—S	X=O
H_2X	7.24*; 14.92**	11
C_2H_5XH	10.60	18
$n-C_4H_9XH$	11.51	16
C_6H_5XH	8.3	9.94

* 第一离解常数；** 第二离解常数

不同结构的硫醇的离解常数（K_a）列于表2—8。

表2—8 硫醇的K_a值

硫醇	$K_a\times10^{11}$	硫醇	$K_a\times10^{11}$
甲硫醇	—	己硫醇	～2
乙硫醇	2.52	庚硫醇	～2
丙硫醇	2.26	辛硫醇	～2
丁硫醇	2.21	壬硫醇	～2
戊硫醇	2.00		

与硫化氢相比，烷基的推电子效应使氢原子和硫原子结合更牢固，因而硫醇的酸性比硫化氢弱（H_2S，$pK_a=7.05$，$K_a=8.9\times10^{-8}$），硫醇的酸性随分子量的增加而减小。

二、硫醇盐的生成

硫醇和醇类似，分子中含有活泼氢，可以和格氏试剂、金属钾、钠反应生成硫醇盐。

$$RSH+CH_3MgI\longrightarrow RSMgI+CH_4$$

$$2RSH+2K\longrightarrow 2RSK+H_2$$

$$2RSH + 2Na \longrightarrow 2RSNa + H_2$$

与醇不同，因为硫醇具弱酸性，可以和NaOH水溶液生成硫醇钠。

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RSNa + H_2O$$

硫醇钠比醇钠稳定，如果将金属钠加入硫醇的惰性溶液如乙醚中，再把乙醚蒸去，可得到硫醇钠。乙硫醇钠是一种疏松的白色粉末，容易水解。硫醇钠随着碳链增长，水解的倾向增大。干燥的硫醇钠在200℃以上发生分解：

$$2C_2H_5SNa \longrightarrow (C_2H_5)_2S + Na_2S$$

硫醇钠在高温时的稳定性随碳链增长而增加。伯硫醇钠比仲硫醇钠稳定（表2—9）。

表2—9 硫醇钠的分解百分数（260 C，2小时）

伯硫醇	总分解（%）	仲硫醇	总分解(%)
乙硫醇	55.1	异丙硫醇	65.2
丙硫醇	52.2	仲丁硫醇	59.1
丁硫醇	49.6	仲戊硫醇	56.0
异丁硫醇	36.2	仲己硫醇	48.8
戊硫醇	42.9	仲庚硫醇	17.0
己硫醇	37.0		
庚硫醇	35.0		

硫醇是油品中的有害组分，常利用它和NaOH水溶液发生反应生成硫醇钠除去。早在1866年就利用碱洗对油品进行精制。硫醇具弱酸性，在水中的溶解度较小，随着碳链的增长，溶解度下降很快。低分子硫醇在碱的水溶液中溶解度很大，因此，可以用NaOH水溶液从烃中把硫醇抽提出来。表2—10是不同的硫醇在1N NaOH中的溶解度。

表2—10 硫醇在1N NaOH溶液中的溶解度

硫醇	溶解度，g/l	硫 醇	溶解度，g/l
甲硫醇	∞	己硫醇	94.0
乙硫醇	∞	庚硫醇	27.6
丙硫醇	∞	辛硫醇	8.0
丁硫醇	∞	壬硫醇	2.3
戊硫醇	328.0		

从表2—10可见，随着碳链增长，硫醇在碱液中的溶解度下降。此外，高分子量的硫醇在烃层中的溶解度较大。在抽提硫醇时，当烃层和碱溶液接触时，硫醇在两层中进行分配，不管硫醇最初处于烃层还是处于碱液，都会达到平衡，抽提的效率取决于分配系数。因此，单纯用碱的水溶液抽提烃中的较高分子硫醇，效率很低。

用碱溶液从烃中抽提硫醇除取决于硫醇的结构和分子量外，还和烃的性质、碱液浓度、

抽提温度有关。表2—11是用不同浓度的碱液抽提硫醇的影响。

表2—11　不同浓度碱液从粗汽油中抽提硫醇比较（%）

硫　　醇	NaOH浓度			
	0.76N	2.18N	2.92N	6.06N
正丁硫醇	62	83	78	69
仲丁硫醇	56	76	75	63
正-己硫醇	12	17	14	10
正-壬硫醇	11	13	11	11
仲-壬硫醇	6.2	10	6.2	6.2

从表2—11可见，不是碱的浓度越高，抽提效率越高，而是浓度为2.18N时最好。因此，使用高于2N浓度的碱液抽提硫醇没有什么优点，使用高浓度碱液抽提硫醇有盐析作用。此时出现三层：烃层、碱层和硫醇钠层。仲硫醇的酸性比伯硫醇弱，在同样情况下，抽提量比伯硫醇少。叔硫醇的酸性更弱，更难溶于碱液，抽提就更困难。

烃的性质对抽提效率也有影响，从非芳烃中抽提硫醇比从苯中抽提容易（表2—12）。

表2—12　用0.42NNaOH抽提硫醇的百分数

溶剂 硫醇	苯	正一庚烷	环己烷
甲（乙）硫醇	93.70	97.30	97.60
正戊硫醇	13.90	21.70	21.90
正辛硫醇	0.32	1.07	0.43

温度对抽提硫醇的效率影响也很明显，当温度降低时，可提高抽提效率（表2—13）。

表2—13　温度对抽提硫醇的影响
（用0.5NNaOH从异辛烷中抽提正丁硫醇）

温度（℃）	0	20	25	40
抽提（%）	88.2	78.2	73.6	63.5

在工业上，为了提高碱溶液对硫醇的抽提效率，常使用一些助溶剂，可用作助溶剂的有各种低分子醇：乙二醇、烷基乙二醇、二胺、二甲亚砜等。表2—14列出甲醇对抽提效率的影响。

硫醇和重金属盐或氧化物反应可生成不溶于水的重金属硫醇盐。所有的硫醇盐都可被盐酸分解成金属的氯化物和游离的硫醇。虽然重金属硫醇盐难溶于水，但相应的重金属硫化物

更难溶于水。因此，当通入硫化氢到悬浮的硫醇盐中时，释放出硫醇，生成硫化物沉淀。重金属的硫醇盐中最重要的有汞、铜、银、铅等。

表2—14　甲醇对抽提率的影响

甲　　醇	50%	0	50%	提高抽提效率(%)
NaOH	0	0.5*N*	0.5*N*	
甲硫醇	24.10	99.7	99.3	—
乙硫醇	11.30	98.7	98.7	—
正丙硫醇	4.39	93.1	95.3	2.3
正丁硫醇	1.77	78.1	88.7	13.5
正戊硫醇	0.73	42.4	75.0	78.0
正己硫醇	0.30	13.7	53.8	290.0
正庚硫醇	0.134	3.2	32.1	900.0
正辛硫醇	0.039	0.72	14.0	1 840.0
正壬硫醇	0.019	0.15	5.7	3 700.0

硫醇汞 ($Hg(RS)_2$)

硫醇汞可用氧化汞或汞盐与硫醇反应制得，它可以用有机溶剂进行重结晶提纯。很多硫醇汞有一定的熔点，可以用于鉴定硫醇。表2—15列出某些硫醇汞的熔点。

表2—15　某些硫醇汞的熔点

$(RS)_2Hg$中的R	熔点 (℃)	$(RS)_2Hg$中的R	熔点 (℃)
CH_3—	176		78
C_2H_5—	85	C_8H_{17}—	71
n-C_3H_7—	72	i-C_3H_7—	63
n-C_4H_9—	86	i-C_4H_9—	95
n-C_5H_{11}—	75	s-C_4H_9—	186
n-C_6H_{13}—	58	t-C_4H_9—	160
n-C_7H_{15}—	77	i-C_5H_{11}—	100
		t-C_5H_{11}—	60

若将石油产品和汞盐的溶液（如$HgCl_2$, $Hg(Ac)_2$, HgO）接触蒸馏时，可除去硫醇。

硫醇铜

二价铜盐和硫醇反应得到二硫化物和硫醇亚铜：

$$2CuSO_4 + 4C_2H_5SH \longrightarrow 2C_2H_5SCu + (C_2H_5)_2S_2 + H_2SO_4$$

过去很多人认为是生成硫醇的二价铜盐，实际上得到的是硫醇亚铜。二价铜盐是反应的第一步产物，它很不稳定，很快分解：

$$2Cu(SR)_2 \longrightarrow 2CuSR + RSSR$$

铜及铜的化合物如$CuCl_2$，$CuSO_4$等很早就用于石油产品脱硫醇，即所谓铜脱臭过程。铜脱臭工艺是将空气通入装有活性白土、氯化铜和水的浆液的反应器，与油反应，把轻质油品中的硫醇氧化成二硫化物，其反应为：

$$2CuCl_2 + 4RSH \longrightarrow RSSR + 2RSCu + 4HCl$$

$$2CuCl_2 + 2RSCu \longrightarrow RSSR + 4CuCl$$

$$4CuCl + 4HCl + O_2 \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$$

铜脱臭过程存在一些缺点：由于某些油溶性硫醇铜或由于油品中的少量环烷酸、酚等与$CuCl_2$作用生成铜盐而残留于油品中，使油品的质量变坏，特别是使油品的安定性和燃烧性能变坏。生成硫醇铜的反应可以用来进行硫醇的定量分析，即氨-硫酸铜法，其反应为：

$$4RSH + 2[Cu(NH_3)_4]^{2+}SO_4 \longrightarrow 2CuSR + R_2S_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 4NH_3\uparrow$$

此分析方法，误差较大，现已不常用。

不同结构的硫醇与铜的作用能力不同，也就是说对铜的腐蚀程度不同，表2－16是不同硫醇对青铜的腐蚀情况。

表2－16　硫醇对青铜的作用（120℃）

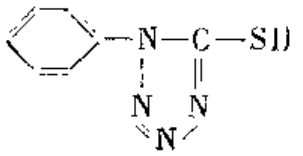
燃料混合物	硫醇结构	S_{RSH}%（重）	青铜腐蚀（g/m²）	青铜上的沉淀（g/m²）
溶剂油	—	—	0	0
溶剂油＋壬硫醇	$CH_3(CH_2)_8SH$	0.045	2.6	8.2
溶剂油＋癸硫醇	$CH_3(CH_2)_9SH$	0.045	2.3	6.3
溶剂油＋α-苯乙基硫醇	$C_6H_5(CHSH)CH_3$	0.045	2.2	5.0
溶剂油＋硫醇苄	$C_6H_5CH_2SH$	0.045	1.9	4.5
溶剂油＋苯硫酚	C_6H_5SH	0.053	0.8	1.5
溶剂油＋α-萘硫酚	$C_{10}H_8SH$	0.057	0.2	0
溶剂油＋（二巯基）苯	$C_6H_5(SH)_2$	0.053	0	0

可见，烷基硫醇对青铜腐蚀性最大，其次是—SH在侧链上的芳基硫醇；—SH直接连到环上（一个或两个—SH）腐蚀性极小。

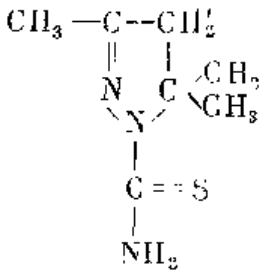
随温度升高，烷基硫醇对青铜腐蚀降低，但沉淀剧烈增加，这是因为高温加速硫醇分解最后转化成沉淀。

硫酚比烷基硫醇和环烷基硫醇热稳定性好，但在150℃仍剧烈腐蚀青铜，且大量氧化生成胶质沉淀。

在一定的温度范围内，硫醇对燃料腐蚀，生成胶质沉淀的倾向可以加入其他一些相应的抑制剂、钝化剂，抗氧化剂来防止。如1-苯基-5-巯基-四唑（Ⅰ）及1-硫脲-3,5,5-三甲基吡唑啉（Ⅱ）。这些化合物在金属上很快生成光亮的保护膜，防止铜和含硫化合物氧化的催化作用，因而防止生成胶质和沉淀。



（Ⅰ）



（Ⅱ）

硫醇银

硫醇和硝酸银反应立即生成硫醇银。

$$RSH + AgNO_3 \longrightarrow RSAg\downarrow + HNO_3$$

由于硫醇银溶解度极小，此反应可用于硫醇的定性和定量分析。现在，硫醇的定量测定用得最多的是硝酸银电位滴定。

硫醇铅

硫醇铅是博士脱臭过程的中间产物（见第五章）。硫醇铅都有一定的熔点。

硫醇和金属反应生成盐

硫醇在空气中氧的作用下，能直接与金属作用生成硫醇盐。这是石油产品腐蚀设备的原因之一。

$$2Cu + O_2 + 4RSH \longrightarrow 2RSCu + RSSR + 2H_2O$$

$$Fe + O_2 + 4RSH \longrightarrow (RS)_2Fe + RSSR + 2H_2O$$

$$Fe + 2RSH \longrightarrow (RS)_2Fe + H_2$$

所生成的硫醇盐在空气中极不稳定，如$(SR)_2Fe$在空气中急剧氧化。某些硫醇盐如$(RS)_2Pb$在空气中能生成过氧化物$(RS)_2PbO_2$。硫醇盐及其过氧化物是烃类氧化的催化剂，所以硫醇的存在，使油品的储存安定性变差。

三、硫醇的分解

1.光解

光可使乙硫醇中的S—H键分裂生成$C_2H_5S\cdot$和$H\cdot$，最后生成$C_2H_5SSC_2H_5$和H_2。

$$2C_2H_5SH \xrightarrow{h\nu} C_2H_5SSC_2H_5 + H_2$$

此外，在产物中还有10%乙烯。在X-射线、β-射线、γ-射线照射下，水溶液中的硫醇也可转变为二硫化物。X-射线和β-射线的效率比γ-射线低。紫外光也可以使硫醇转变。0℃时，用200瓦的高压水银灯发出的紫外光照射，同时以5—15毫升/分的速度吹入空气（或氧气），可使粗石脑油的硫醇和硫化物在20分钟内转化80—90%。在这种情况下，反应产物主要是SO_2、SO_3及磺酸。在0—50℃的温度范围内，温度对硫醇的光解作用影响甚微。但氧化剂的存在却大大加速光解速度。

对正构硫醇来说，随分子量增加，光化学稳定性增加。异构硫醇光化学稳定性没有一定的规律。例如，在相同条件下，异丙硫醇与正丙硫醇光解速度差不多，而$CH_3CH_2CH(CH_3)SH$和$(CH_3)_3CSH$较n-C_4H_9SH稳定性小得多。对于硫醇又是另一种情况，即$CH_3CH_2C(CH_3)_2SH$较稳定。

硫醇（及其它硫化物）的光解主要是因为C—S键的键能较低（327kJ/mol），因而，具有一定能量的粒子撞击含硫化合物时，C—S键首先断裂。

2.热解

伯、仲硫醇在300℃以上很容易发生热分解，叔硫醇在较低温度下分解为H_2S和相应的烯烃：

$$RCH_2CH_2SH \longrightarrow H_2S + RCH{=}CH_2$$

在某些情况下，特别是在较低温度范围时，可得到高收率的H_2S。在有硅铝催化裂化催化剂存在下，250℃时十二硫醇热解可得30%的十二烷基硫醚和1-十二烯。而在300℃时，无硫醚，主要产物为十二烯，硫酚在300℃以上热解生成苯和噻蒽。

硫醇的热稳定性随分子量增加而降低，不同结构硫醇的稳定性次序为：

叔硫醇＞仲硫醇＞伯硫醇

也就是说最稳定的化合物是分子中—SH被屏蔽的化合物，温度高于350—400℃，所有硫醇都不稳定，并有深度转化——氧化、分解、缩合直至生成胶质沉淀。

3.氢解

硫醇在氢压和催化剂（如Co—Mo—Al_2O_3催化剂）存在下，几乎可以定量地反应，生成烷烃和硫化氢。在条件缓和或氢不足时，生成烯烃和硫醚：

$$RSH + H_2 \underset{\substack{2.0\times10^6\sim3.0\times10^6\,Pa \\ 200\sim400℃}}{\overset{Co-Mo-Al_2O_3}{\rightleftarrows}} RH + H_2S$$

$$2RSH + H_2 \rightleftharpoons R'CH{=}CH_2 + 2H_2S + RH$$

$$2RSH + H_2 \rightleftharpoons R{-}S{-}R + H_2S$$

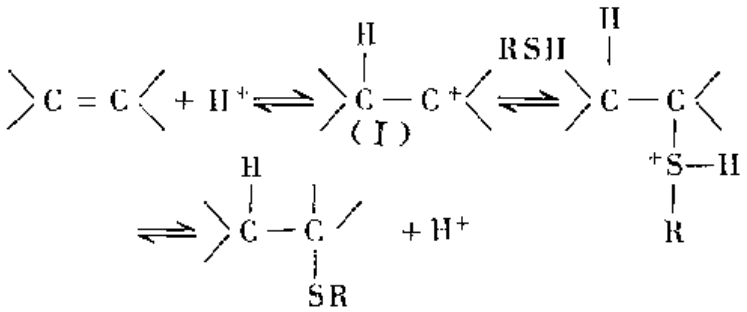
氢解反应除了用于油品的加氢精制外，在实验室中利用微量加氢仪器，可以将未知的硫醇化合物定量转变为烷烃。再利用其他分析手段（如气相色谱、质谱等）鉴定烷烃，测出硫醇的结构。

四、硫醇和不饱和烃的加成反应

硫醇与烯烃、炔烃都能发生加成反应，根据不饱和烃的结构和反应条件的不同，反应可按亲电、亲核和自由基三种方式进行。

1.亲电加成

在强酸存在下，硫醇和烯烃很容易发生亲电加成反应，生成马氏加成产物。其机理与醇在酸催化下和烯烃加成一样：



由于硫醇的亲核性比醇和水高，硫醇和中间体正碳离子（Ⅰ）更容易反应。

在酸催化条件下，硫醇和共轭二烯发生加成，得到1，4-和1，2-加成产物。

硫醇和炔烃不能发生亲电加成。

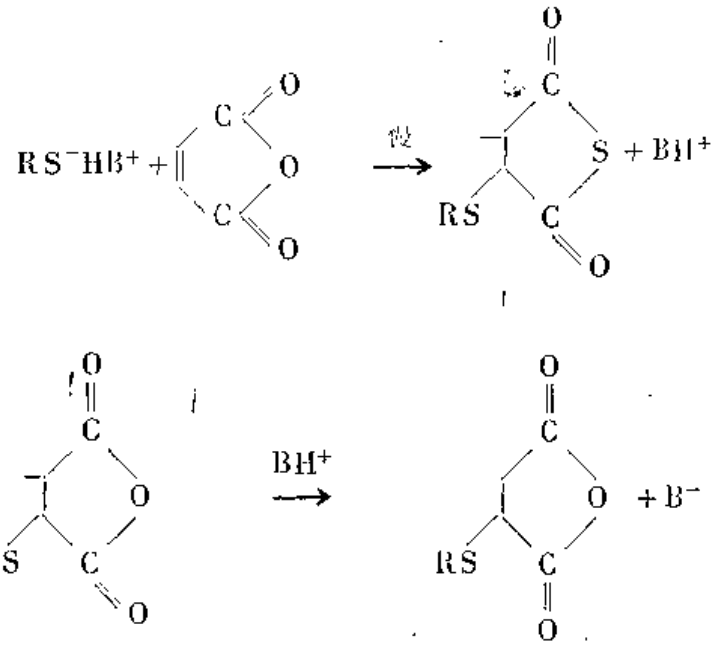
2.亲核加成

硫醇和含有吸电子基团的烯烃（如 $CH_2=CH-CN$，$CH_2=CH-COOH$，$HOOCCH=CH-COOH$等），在碱催化条件下，可以发生亲核加成：

$$EtSH + B^- \rightleftharpoons EtS^- + BH^+$$

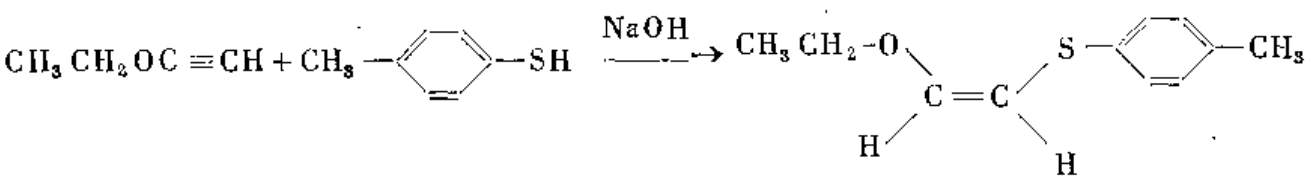
$$EtS^- + CH_2=CH-CN \longrightarrow EtSCH_2-\bar{C}H-CN \xrightarrow{BH} EtSCH_2-CH_2-CN + B^-$$

$$RSH + B^- \overset{快}{\rightleftharpoons} RS^- HB^+$$



从pK_a值来看，似乎可认为RO^-比RS^-具有更弱的碱性，即RO^-的亲核性比RS^-强，但是实际上，RS^-是更强的亲核试剂，这是由于硫原子的外层电子比氧的外层电子受核正电荷的影响较小，即硫原子的极化度比氧原子大，造成了RS^-有较强的亲核能力。

炔烃和硫醇、硫酚可以发生亲核加成：

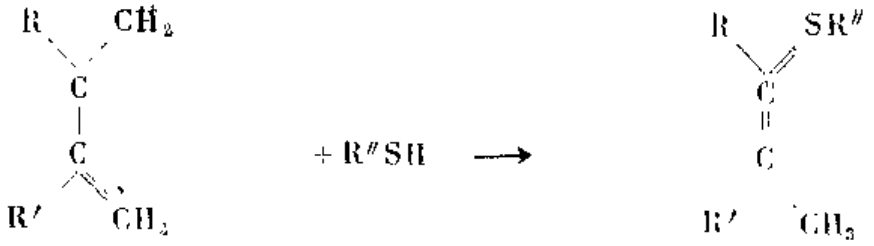


3.自由基加成

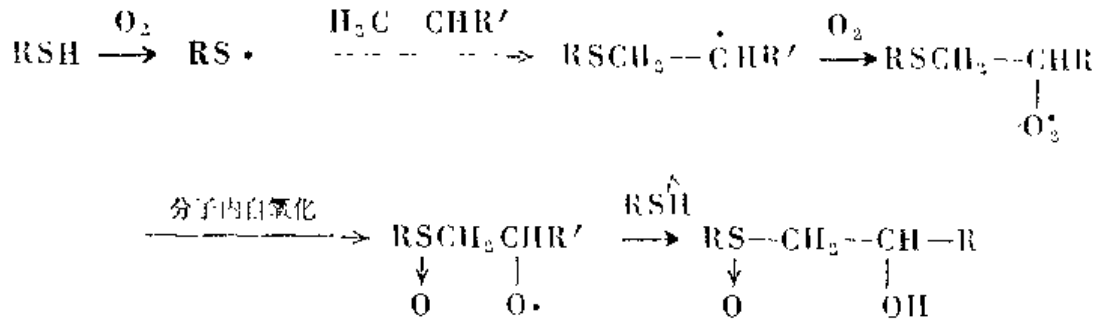
在过氧化物、光等条件下，硫醇和烯烃发生自由基加成，生成反马氏加成产物。

$$CH_2-CH-R' + RSH \longrightarrow RS-CH_2-CH_2-R'$$

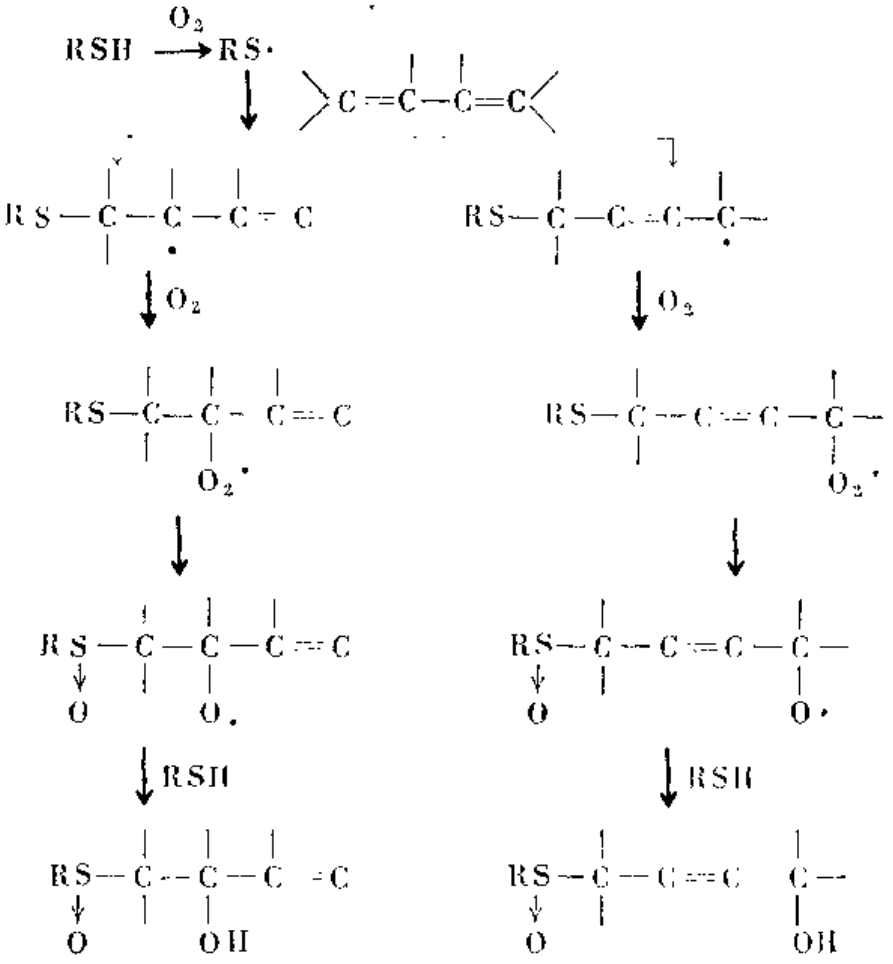
共轭二烯和硫醇发生自由基加成，产物为1，4-加成物：



硫醇和烯烃在过量氧气存在下发生氧化加成，得到α、β-羟基亚砜：

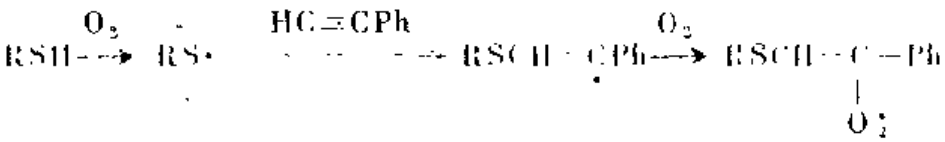


硫醇与共轭二烯发生氧化加成，生成1,4-和1,2-加成产物：



1,2-加成物　　1,4-加成物

硫醇和炔烃发生氧化加成，生成羰基亚砜：



$$\longrightarrow RS-CH=C-Ph \xrightarrow{RSH} RS-CH=C-Ph \longrightarrow RS-CH_2-C-Ph$$
$$\quad\downarrow\quad\quad|\quad\quad\quad\downarrow\quad\quad|\quad\quad\quad\downarrow\quad\quad\|$$
$$\quad O\quad\quad O\cdot\quad\quad\quad O\quad\quad OH\quad\quad\quad O\quad\quad O$$

五、硫醇和硫酸反应

硫醇和浓硫酸可发生酯化和氧化作用：

$$RSH + H_2SO_4 \rightleftharpoons RS-SO_3H \xrightarrow{RSH} RSSO_2SR$$

$$2RSH + H_2SO_4 \longrightarrow RSSR + SO_2 + 2H_2O$$

此外，生成的二硫化物与浓硫酸作用，可以将二硫化物氧化成砜，硫酸被还原成元素硫。元素硫，浓硫酸与硫醇反应，可生成三硫醚：

$$2RSH + H_2SO_4 + S \longrightarrow R_2S_3 + SO_2 + H_2O$$

六、硫醇和醛、酮反应

硫醇和醛、酮在有氯化氢或氯化锌存在时，生成硫缩醛和硫缩酮：

$$RCHO + 2R'SH \longrightarrow RCH(SR')_2 + H_2O$$

$$R_2CO + 2R'SH \longrightarrow R_2C(SR')_2 + H_2O$$

硫缩醛和硫缩酮比缩醛、缩酮稳定，但在氯化汞存在下，可以水解为原来的醛、酮。汽油在储存过程中常被空气氧化而含有少量的醛和酮，和硫醇缩合生成硫缩醛和硫缩酮。

七、氧化反应

硫醇的氧化可以停留在某一阶段，首先被氧化为二硫化物，然后转变为亚磺酸，最后是生成磺酸，此处仅讨论生成二硫化物的氧化反应。

1.被空气（或氧气）氧化

硫醇在低温下，不管有无催化剂存在，可以被空气氧化为二硫化物，碱性条件下，可促进氧化反应。

$$2RSH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O$$

硫醇被空气氧化为二硫化物，是轻质油品脱臭精制的一个很重要反应，将在第五章详细讨论。

2.被金属氧化物氧化

无氧分子存在的情况下，用金属氧化物如Fe_2O_3，MnO_2，Co_2O_3和CuO在低温下可将硫醇氧化成二硫化物。其中MnO_2的活性最高。在反应动力学研究中发现，硫醇的结构和酸性对硫醇氧化速度和转化率没有影响。但却与搅拌速度有关，如当搅拌速度从100增至3000转/分时，硫醇每小时转化率从0.6%增到2.8%。说明反应中，速度决定性步骤是硫醇在金属氧化物表面上的吸附。当把烯烃加入体系时，发生硫醇和烯烃的加成，生成硫醚。烯烃加成是自由基反应，所以二硫化物的生成是由于硫醇自由基（RS·）二聚的结果。在低温下，硫醚的生成是自由基加成的结果。金属氧化物起硫醇自由基引发剂的作用。因此，认为硫醇与MnO_2的反应机理是自由基反应。

$$RSH + MnO_2 \longrightarrow RS\cdot + HOMnO$$

$$RSH + HOMnO \longrightarrow RS\cdot + MnO + H_2O$$

$$2RS\cdot \longrightarrow RSSR$$

$$RCH=CH_2 + RS\cdot \longrightarrow RCH-CH_2SR$$

$$RCH-CH_2SR + RSH \longrightarrow RCH_2CH_2SR + RS\cdot$$

辛酸铁氧化硫醇为二硫化物也有同样的反应机理：

$$RSH + Fe(O_2CC_7H_{15})_3 \longrightarrow RS\cdot + Fe(O_2CC_7H_{15})_2 + C_7H_{15}CO_2H$$

$$2RS\cdot \longrightarrow RSSR$$

在冰醋酸中，四乙铅可以很快使硫醇氧化。

3.被有机氧化物氧化

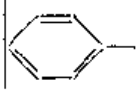
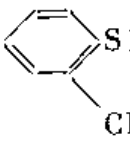
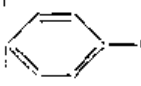
硫醇与亚砜一起加热到100—160℃可氧化为二硫化物，其反应为：

$$2RSH + R'_2SO \longrightarrow RSSR + R'_2S + H_2O$$

反应动力学研究证明该反应是二级反应，对亚砜和硫醇都是一级。通常用得最多的是二甲亚砜[$(CH_3)_2SO$]。在用环丁砜氧化时，明显地看出反应速度取决于硫醇的酸性。硫醇的酸性增加，反应速度加快，不同结构的硫醇，其氧化反应速度的次序是：

苯硫酚>2-甲基苯硫酚>苄硫醇>正-十二硫醇

表 2-17 硫醇氧化速度和酸性的关系

硫　醇	苯硫酚	2-甲基硫酚	苄硫醇	十二硫醇
结 构 式				$n\text{-}C_{12}H_{25}SH$
pKa	~7	8	10.5	13.5
活化能Ea(kJ/mol)	40.3	26.0	57.5	81.0
速度常数k(s^{-1})	4×10^{-2}	6×10^{-3}	2×10^{-4}	8×10^{-6}

美国人华莱士（Wallace）提出下面反应机理：

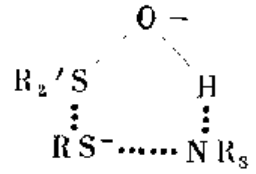
首先，硫醇与亚砜生成硫醇亚砜络合物：

$$RSH + R'_2SO \overset{慢}{\rightleftharpoons} \left[R'_2S\begin{matrix}OH\\SR\end{matrix} \right]$$

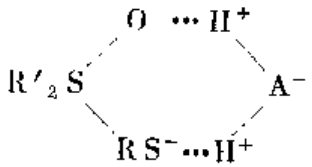
络合物进一步与硫醇反应生成二硫化物、硫醚和水：

$$\left[R'_2S\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix} \right] + RSH \longrightarrow RSSR + RSR + H_2O$$

硫醇和亚砜反应，可以用胺、磷酸或乙酸、过氯酸作催化剂，反应生成胺络合物和酸络合物。



胺络合物



酸络合物

第四节　硫醇的定性鉴定

一、博士试验

博士试验是第一次世界大战时期发展起来的一种硫醇定性试验方法。当时军用汽油需要量剧增，仅炼制低硫石油已不能满足需要，就扩大到炼制含硫或高硫原油。这样油品中含有大量的硫化氢和硫醇，发出令人极不愉快的气味。为了消除臭味，将臭汽油进行亚铅酸钠的碱液和元素硫的接触"治疗"（英语称 Doctor），为了便于记忆，将此过程称 Doctor Process，即博士处理过程。未经博士过程处理的具有臭味的产品叫做酸臭的（Sour），经过"治疗"后的产品称为甜化或脱臭（Sweet）。许多国家都采用博士试验来检查燃料中的硫醇。如美国军用燃料要求博士试验合格，或要求硫醇含量在10ppm以下，商品喷气燃料也要求博士试验合格。

1.博士试验的化学反应

将一氧化铅溶于4—20%的NaOH水溶液中，所得到的溶液称为博士溶液。当博士溶液与含硫醇的油品接触时，第一步一个或两个分子的硫醇可和$Pb(OH)_2$反应：

$$Pb(OH)_2 + RSH \longrightarrow RSPbOH + H_2O$$

碱性硫醇铅

$$Pb(OH)_2 + 2RSH \longrightarrow (RS)_2Pb + 2H_2O$$

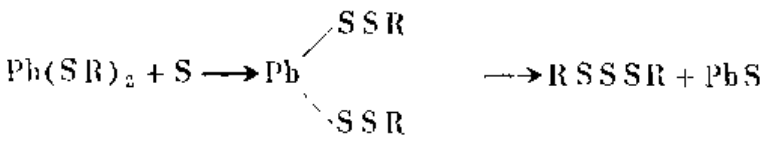
中性硫醇铅

一般，若碱的浓度适中时，基本上只得到中性硫醇铅。当碱的浓度过高时，才有碱性硫醇铅生成。两种硫醇铅都是油溶性的，其状态因硫醇不同而异，为黄色粘性的、油性的或固体的。

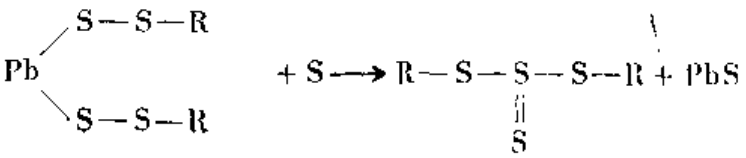
第二步：当加入元素硫时，主要生成二硫化物和棕色的硫化铅沉淀：

$$Pb(SR)_2 + S \longrightarrow RSSR + PbS\downarrow$$

也可以发生下列的副反应：



或



在加入硫磺粉的几秒钟内，若有棕色的PbS沉淀生成，即表明油品中存在有硫醇。

2.硫醇与博士试验的灵敏度关系

博士试验能检测的硫醇最低浓度，对不同分子结构的硫醇是不同的（表2—18）。

表2—18 各种硫醇的博士试验灵敏度（ppm）

甲　硫　醇	20	正-戊硫醇	3
正-丙硫醇	6	正-己硫醇	2
异-丙硫醇	5.5	正-辛硫醇	2
异-丁硫醇	4	正-十二硫醇	1.5
叔-丁硫醇	5	苯硫酚	21

从表2—18中可见，较高分子量的硫醇比低分子硫醇更灵敏。

从臭味的角度来看，甲硫醇等几种低分子硫醇和苯硫酚具有最令人不愉快的臭味，且挥发性强。但是人们能嗅出臭味的最低浓度用博士试验检测不出来，因而要完全除去臭味是极其困难的。

硫醇对博士试验灵敏度的不同，是由于反应速度不同而引起的，在硫醇浓度相同的情况下各种硫醇出现PbS沉淀的时间，即博士试验为正的时间不同（表2—19）。

表2—19　硫醇博士试验出现PbS的时间

硫　醇	在正庚烷中的浓度（ppm）	博士试验结果		
		15s	5min	30min
正-丙硫醇	2	负	负	负
正-戊硫醇	2	负	正	正
正-己硫醇	2	正	正	正
正-辛硫醇	2	正	正	正
正-十二硫醇	2	正	正	正

对于汽油等轻质油品，由于原油及加工工艺的不同，油品中所含的硫醇分子结构相差很大，因而博士试验的灵敏度也不同。一般认为博士试验为正的硫醇最低含量为2.5ppm到20ppm。

二、几种颜色试验

1.在靛红浓硫酸溶液中，有痕量的硫醇时，溶液出现绿色。

2.硫醇与亚硝酸酰氯生成烷基硫代亚硝酸盐 RSNO，它是一种有色化合物。伯、仲硫醇为单一的红色，叔烷基和芳基硫醇是红绿双色，当溶液稀释时变成绿色。

3.硝普盐如亚硝基铁氰化钠$Na_2[Fe(CN)_5(NO)]\cdot 2H_2O$在溶剂或石油馏分中有0.0001%的硫醇时，即出现蓝紫颜色，这是最灵敏的试验，甚至比博士试验还快。

4.碘和叠氮离子之间转化为碘离子和氮是非常慢的，但在二价硫化物存在时大大加速，硫醇比其他化合物更灵敏。

第五节　硫醇及其衍生物的利用

1.防护剂

含—SH的化合物能防止幅射线的侵袭，在生物和生物化学方面最重要的是硫醇的氨基衍生物。如β-硫醇乙基氨基盐酸盐能减轻幅射疾患的后果，它也能用于治疗白血病和高血压症。

2.用于金属塑料的装饰

硫醇金用于金属、木材、塑料、纸、织物的镀金，硫醇银也有相似的应用。

硫醇与氯化金作用（在水溶液中）得到芳基硫醇金，将芳基硫醇盐画在要装饰的表面上，然后加热到分解的温度，最后剩下由金组成的装饰图案。

3.润滑油和燃料的添加剂

用于喷气燃料的3,5-二叔丁基-4-辛基硫酚，在高温下，比2,6-二叔丁基对甲酚具有更高的抗氧化能力。由邻甲酚、异丁烯和元素硫合成的4-巯基-6-叔丁基-对甲酚是一种液体，用于润滑油、汽油和橡胶的抗氧剂、塑料（如乙烯、苯乙烯聚合物）长期贮存时的防老化剂。

4.橡胶聚合加速剂

硫醇应用最广的是在橡胶工业上，在胶乳液聚合中做调聚剂。也可做催化剂，橡胶硫化的极有效加速剂是N-取代的β-巯基乙胺。

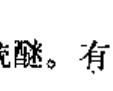
5.聚合物抗氧防裂剂

在甲基丙烯酸的聚合中，氨基硫醇能预防它们在X—射线作用下的破坏作用，氨基硫醇也用于食品工业，因它是一种防止油脂腐败的抑制剂。

6.解毒剂

2,3-二巯基--1-丙醇用作砷、铅、汞等重金属中毒的良好解毒剂。

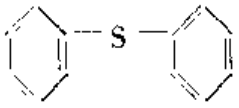
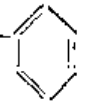
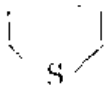
第三章　硫　　醚

醚分子中的氧原子为硫原子代替所形成的化合物叫硫醚，一般结构式为R—S—R′。R可以是烷基、芳基、环烷基、乙烯基、烯丙基等。若分子中含有不只一个硫原子时，它们互相之间直接相连，叫多硫醚。有两个硫原子时叫二硫醚，类推。噻吩  从广义上来说也可以认为是硫醚，将作专门讨论。

在自然界中，硫醚虽然量很小，却分布广泛，如天竺葵油、薄荷油中含有甲硫醚，大蒜及葱头中含有烯丙基硫醚 $CH_2=CH—CH_2—S—CH_2—CH=CH_2$，乙烯基硫醚 $CH_2=CH—S—CH=CH_2$，乙硫醚 $CH_3CH_2—S—CH_2CH_3$ 等。它们造成了大蒜和洋葱的臭味，吃2克大蒜，5分钟后，空气中即散发出0.0028～0.0035mg/g的硫醚。蛋白和酵母中都含有硫醚，如人工合成的胰岛素即有—S—S—S—的结构。

最大量的硫醚存在于石油及其产品中。在石油中，特别是在中质馏分中，广泛存在硫醚，它们占含硫化合物的50%或更多。

第一节　石油及其产品中硫醚的分布

石油及其产品中可能存在的硫醚有以下几种：烷基硫醚：R—S—R′ 如 $CH_3—S—CH_3$ 二甲硫醚；芳基硫醚：Ar—S—Ar 如  二苯硫醚；烷基-芳基硫醚：R—S—Ar 如 $CH_3—S—$  甲-苯硫醚；环硫醚：如  硫杂环戊烷。还有其它含各种烃基结构的混合硫醚。

一、硫原子在开链上的硫醚——烷基硫醚

根据对多种石油的研究结果，如果把硫醚分为链状和环状两类，那么，石油中硫醚的分布规律是：在环烷基石油中，硫醚的类型主要是环状的，即硫杂环烷；随着石油中烷烃含量增高，链状硫醚的浓度增大。这表明含硫化合物的起源与石油烃有密切关系。还发现，在无硫醇石油中链状硫醚极少，其含量最多为总硫醚的3%，在含硫醇的石油中，硫醚的主要类型是开链的R—S—R′结构，且硫醚占总硫化合物的1/4。

目前从石油及其产品中分离和鉴定的硫醚，大部分是二烷基硫醚和环硫醚，其中二烷基硫醚占主要部分。

二烷基硫醚主要集中在汽油-煤油馏分中，随着馏分沸点升高，含量降低，高于300℃馏分，几乎降为零。经各国石油化学工作者的努力，到目前为止，已从石油及其产品中分离和鉴定出近50种烷基硫醚，几乎全是C_5～C_8的异构物，且不对称烷基硫醚占多数。在碳链大于C_4时，差不多都是硫原子与第二个碳原子相连，且取代基多在硫原子的α位上（见表3—1）。

在煤油馏分中还含有一定数量的烷基-环烷基硫醚，如乙基-环己基硫醚 CH_3CH_2S-  ，异丙基环己基硫醚 $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-S-$  等。在石油馏分中还未确定存在芳基硫醚，虽然不能排除环烷芳基硫醚和二芳基硫醚在原油中存在的可能性，但到现在还没有人鉴定出来。

表3—1　石油中烷基硫醚的浓度

石油 化合物	美国威逊 %（重）	伊朗 %（重）	利比亚 mg/l石油	阿拉伯 mg/l石油
2-硫杂丙烷	0.00088		0.928	
2-硫杂丁烷	0.00022	0.00220	0.303	
2-硫杂戊烷	0.00030	0.00134	0.187	
3-硫杂戊烷	0.00075	0.00571	0.043	0.166
3-甲基-2-硫杂丁烷	0.00064	0.00074	0.195	0.070
2-硫杂己烷	0.000077		0.043	0.035
3-硫杂己烷	0.00012		0.043	0.186
3-甲基-2-硫杂戊烷			0.476	
4-甲基-2-硫杂戊烷			0.159	0.093
2-甲基-3-硫杂戊烷		0.00043	0.101	0.070
4-甲基-2-硫杂己烷			0.058	0.035
2-甲基-3-硫杂己烷	0.000078		0.130	0.058
5-甲基-3-硫杂己烷			0.043	0.070
4-甲基-3-硫杂己烷	0.00050		0.043	
2,2-二甲基-3-硫杂戊烷	0.000058			
3,3-二甲基-2-硫杂戊烷			0.043	
2,4-二甲基-3-硫杂戊烷	0.00053			0.023
2-硫杂辛烷			0.707	0.478
2-甲基-3-硫杂庚烷			0.043	
2-甲基-4-硫杂庚烷			0.043	0.012
3-甲基-4-硫杂庚烷			0.115	0.070
2,2,4-三甲基-3-硫杂戊烷			0.058	
3-甲基-4-硫杂辛烷			0.260	0.175
3,5-二甲基-4-硫杂庚烷			0.245	0.012

二、硫杂环烷

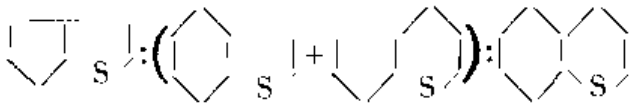
硫杂环烷也是石油中硫醚的主要部分。从不同石油中发现的硫杂环烷的结构和族组成在性质上是相似的。这些含硫化合物中，除一个杂环外，可能含有多达7个并合的环烷环。沸点低于400℃的大部分硫杂环烷是单环衍生物。多环的浓度随着分子中环数的增加而降低（表

3—2）。石油中所有的含硫杂环几乎全是五员环和六员环。从各种石油的中质馏分的分析可

表3—2 石油中硫醚的族组成

油田（产地）	沸点范围（℃）	占总硫醚的%含量			占总硫杂环烷的%含量			
		非环	硫杂环烷	苯并硫杂环烷	单环	双环	三环	四环
阿尔兰（苏联）	190—360	14.3	77.5	8.2	63	22	11	1
西苏尔古特(苏联)	190—360	11.7	82.8	5.5	72	20	6	2
萨莫特摩尔(苏联)	190—350	7.2	88.2	4.6	63	21	10	3
哈马达克（苏联）	190—350	0.5	95.9	3.6	61	26	11	2
吉择-土苏克(苏联)	190—350	7.2	90.0	2.8	59	27	10	4
拉尔-密卡尔(苏联)	200—400	16.8	80.5	2.7	66	22	10	2
科卡吉（苏联）	200—400	8.3	90.0	1.7	77	17	4	2
威逊（美国）	150—220	22.8	66.5	10.7	84	10	6	0
威明顿（美国）	150—250	0.0	84.4	15.6	64	21	9	6

知，五员环占硫杂单环的60—70%，而六员环占30—40%。通过对石油中硫杂环烷的分析，得到了下面的近似关系：

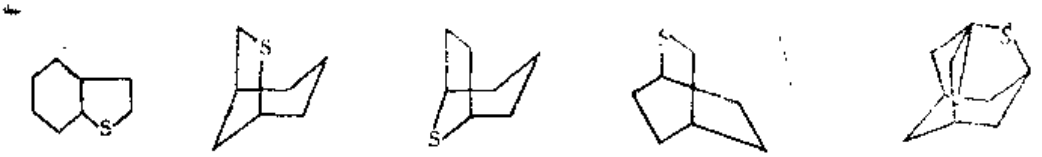


在高沸点馏分中，硫杂环烷部分较中质馏分少，而且多环含硫化合物占的百分数较高，其中硫杂多环的杂环在端上的占大多数。表3—3是某些石油中的硫杂单环化合物及其含量。

表3—3 石油中硫杂单环化合物及其含量

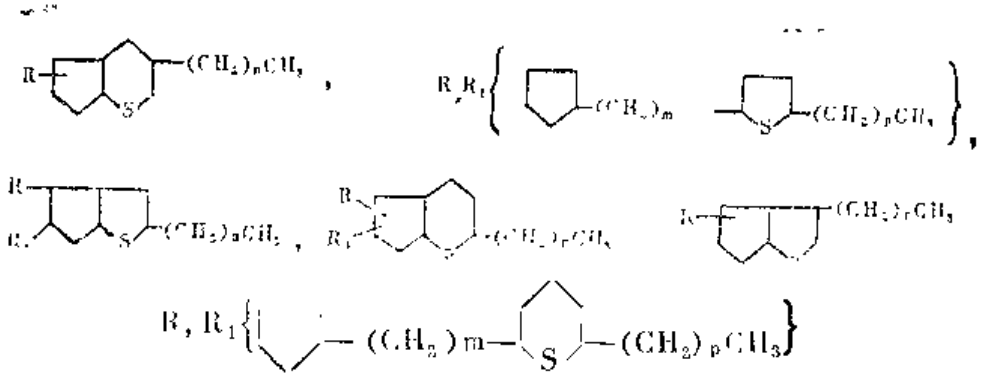
化合物	石油	威逊（美）	利比亚
		% （重量）	mg/l石油
硫杂环戊烷		0.000077	—
2-甲基硫杂环戊烷		0.00230	0.764
3-甲基硫杂环戊烷		0.00046	0.678
2,2-二甲基硫杂环戊烷		—	0.303
2,3-二甲基硫杂环戊烷（反式＋顺式）		—	1.515
2,5-二甲基硫杂环戊烷（反式）		0.00350	
2,5-二甲基硫杂环戊烷（顺式）		0.00010	0.764
硫杂环己烷		0.00033	
2-甲基硫杂环己烷		0.00290	0.635
3-甲基硫杂环己烷		0.000034	1.183
4-甲基硫杂环己烷		0.000048	—

从伊朗石油中已分出下列各种硫杂环烷和硫杂金刚烷：



硫杂金刚烷

伯·恩·卡拉诺娃（Kapanova）等从罗马什金石油的中质馏分中分出下面结构的硫杂双环烷：



结构式中R、R_1为CH_3或C_2H_5，n＝2～6，m、p＝0～4。

高沸馏分中硫杂环烷部分较中质馏分少，分子中最多可有8个环并合，大量的是二、三或四环衍生物（图3-1）。在这些多环化合物中，杂环在端上占大多数。

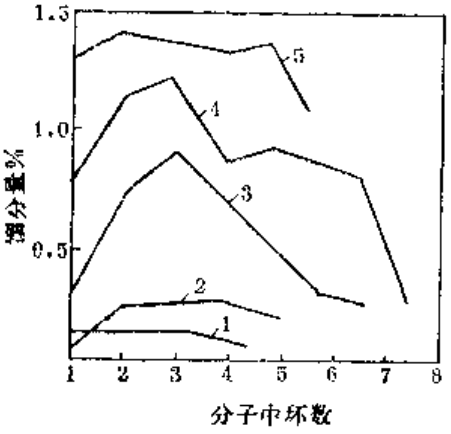
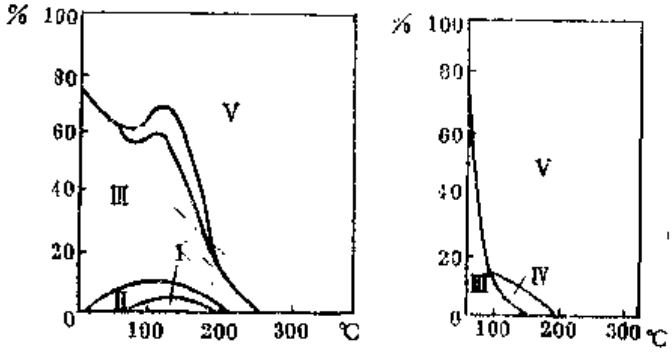


图3—1　各种石油370—535℃馏分中硫杂环烷浓度

1.美国怀俄明州石油；2.加拿大阿尔贝特石油；3.美国阿拉斯加石油；4.美国加里福尼亚石油；5.伊朗萨兰石油



(a)伊朗达里乌斯油　　(b)美国威明顿油

图3—2　石油馏分含硫化合物族组成与沸点的关系

Ⅰ—元素硫；Ⅱ—硫化氢；Ⅲ—硫醇；Ⅳ—二硫化物；Ⅴ—硫醚

三、苯并硫杂环烷

这种石油含硫化合物可用硫杂茚满和硫杂萘满及其衍生物代表。在轻油中，苯并硫杂环烷占总硫醚的10—15%（表3—2）。其中多数是硫原子在α位上有烷基取代基的。从石油中还未分离出单个的硫杂萘满。

在370—535℃瓦斯油馏分中，发现了$C_nH_{2n-x}S$（$x=8—20$）的含硫化合物组成，在一个分子中，有一个苯环和多到7个饱和环，还有两个苯环或一个萘环的化合物。

石油产品中硫醚的组成和分布决定于原油性质和加工方法。但往往发现油品中含硫化合

物的组成和按馏分的分布，对不同的石油具有相似的特点。硫醚与浓集和硫醇的降低平行进行，与石油的性质和组成无关（如图3--2）。

在有些石油中硫醚含量随馏分沸点增高而增加。在另一些石油中，在煤油和润滑油馏分中的含量差不多是同样的。在重质减压馏分中硫醚的重要性由于噻吩的增加而降低。

第二节　硫醚的物理性质和化学性质

硫醚是无色的液体，不溶于水。如果高度提纯，它们的味道并不是令人不愉快的。像醚一样，硫醚是一种很弱的碱，能溶于浓硫酸中得到含硫盐（$[(R)_2SH]^+HSO_4^-$）的溶液，将此溶液稀释，可使硫醚再生。

$$R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}-R + H_2SO_4 \rightleftharpoons \left[R-\overset{H}{\overset{|}{\underset{+}{S}}}-R\right]HSO_4^{\ominus}$$

硫醚的分子量较相应的醚大，沸点也较相应的醚高，与分子量相近的硫醇相似。

为了预测硫醚的沸点，里得（Reid）将烃、硫醚对分子量作图（图3--3）得到两条线。虽然它们并不严格平行，但可以从硫醚RSR与烃RH的沸点差随分子量的变化估计出硫醚的沸点（表3—4）。

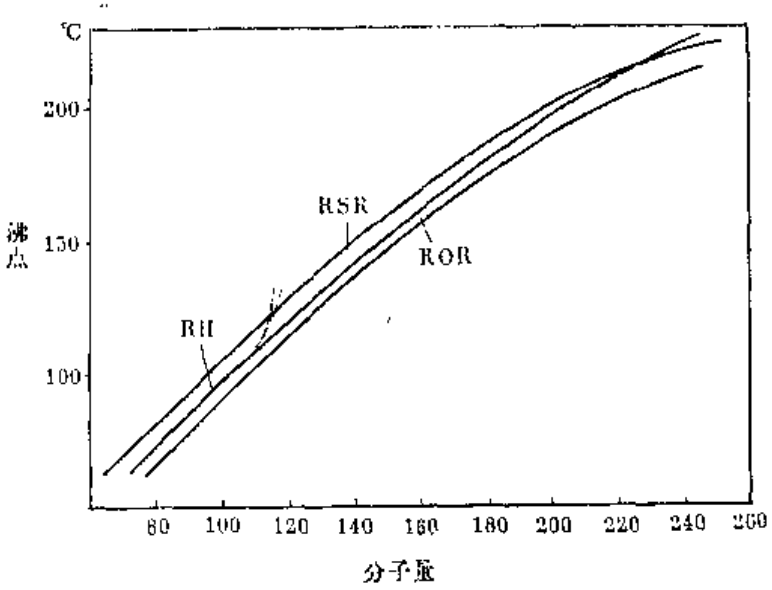


图3—3　RSR，ROR，RH沸点-分子量图

表3—4　用硫醚与相应烃的比较估计硫原子对沸点的影响

硫醚类型	沸点升高（℃）	
	范围	平均值
正烷基甲基硫醚	13—21	15
正烷基乙基硫醚	11—12	11
对称正烷基硫醚	8—12	9
仲烷基甲基硫醚	14—15	14
环硫醚	14—34	21
芳基硫醚	13—27	19

从表3－1可以看出，对正烷基硫醚来说，当引进硫原子时，其沸点比相应烃升高9—15 C。对硫醚本身来说，分子量相同时，硫醚的沸点有下面的规律：

1. 环硫醚＞正烷基甲基硫醚＞正烷基乙基硫醚＞仲烷基硫醚＞叔烷基硫醚；

2. 对非环硫醚，硫原子接近分子的中部，沸点较低；

3. 连到硫原子上的仲烷基或叔烷基基团，使硫醚沸点降低。

吉里莱（Gmelin）总结了一个经验公式，表明了含硫化合物的沸点与碳原子数的关系：

$$\text{沸点（K）} \quad A\lg(n+B)-K$$

式中 n——碳原子数；

A，B，K——与各类型含硫化合物有关的常数。

对于甲基-正构烷基硫醚$CH_3—S—R$：

$$A=920,\ B=10.4,\ K=697.23$$

对于对称正构硫醚R—S—R：

$$A=920,\ B=10.1;\ K=701.75$$

可以利用此公式，大致估计一些硫醚的沸点。

一、硫醚的键能、键角和键长

表3－5是一些文献中给出的几种硫醚及其相应含氧化合物的键能。

表3 5 二价硫及氧化合物的键能（KJ/mol）

化合物	键能	化合物	键能
C—H键		O—H键	
HS—H	377	CH_3O—H	427
CH_3S—H	368	HO—H	498
C—S键		C—O键	
CH_3—SCH_3	306	CH_3—OH	381
CH_3—SH	310	CH_3—OCH_3	335
C_2H_5—SCH_3	301	C_2H_5—OC_2H_5	331
i-C_3H_7—SCH_3	281	i-C_3H_7—OC_3H_7-i	331
i-C_4H_9—SCH_3	272	R—OCH_3	218
CH_3—SC_6H_5	251		
R—SCH_3	218		
$C_6H_5CH_2$—SCH_3	218		

由表3－5可以看出，S－H键和C－S键的键能比O—H和C—O键小，与杂原子相连的氢和烷基对C—S键和C—O键的键能似乎没有什么影响，但是，芳基、苄基、烯丙基硫醚的键能较低，这可能是由于键破坏后所产生的苄基、烯丙基等自由基更为稳定。

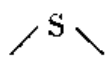
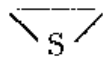
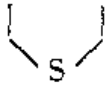
简单烷基硫醚的C—S键键长接近于0.182nm，相应C—O键键长接近于0.1414nm 键角∠C—S—C和∠C—O—C分别为105°和112°（表3－6）。

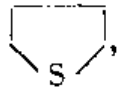
表3—6　硫醚和醚的键长和键角

化合物	C—S或C—O的长度10^{-1}nm	C—S—C或C—O—C键角(度)
$(CH_3)_2S$	1.82	105
$(CF_3)_2S$	1.83	105.6
(对-$CH_3C_6H_4)_2S$	1.75	109
(对-$BrC_6H_4)_2S$	1.75	109
$(C_6H_5)_2S$	—	113
$(CH_3)_2O$	1.41	111.7

硫键比氧键的键长要长，键角要小。这些差别主要与取代基的性质、电子效应或张力有关。例如，芳基硫醚比烷基硫醚有较短的键长和较大的键角，显然是与芳环的π电子和硫的未共用电子对的$p\pi—p\pi$共轭有关。在形成环的过程中键长和键角也要发生明显的变化。可以推测这是由于在形成环的过程中，环张力使键长和键角之间产生某些补偿，由于环收缩而引起

表3—7　环硫醚的键长和键角

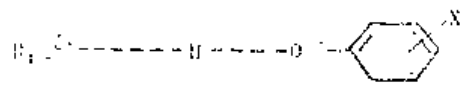
化合物	键长，10^{-1}nm		键角
	C—C	C—S	C—S—C
		1.802	98.9
	1.492	1.819	48.5
	1.55	1.85	78
	1.536	1.839	93.4

的张力，当键伸长时就会减轻一些。但有的环硫醚也并不这样，如  ，尽管键角很小，键长却是正常的，似乎又有C—C键缩短而产生的某些补偿。

二、氢键的形成

硫醚中硫原子上的未共享电子对，使硫醚具有给出电子的“给予体”能力，这个性质对于硫醚是极为重要的，它与硫醚的很多反应密切相关。

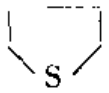
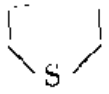
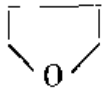
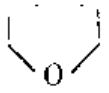
因为硫醚是刘易斯（Lewis）碱，因此它可以与酸形成氢键，如与酚形成的氢键：



这种氢键在红外光谱上明显可见，即由于硫的未配对电子和质子之间的相互作用，在红外光谱上显示出较长波长的强谱带。

硫的给予体能力比氧和氮弱，因此形成的氢键也弱些。硫醚与酚形成氢键的焓变比醚与酚形成氢键的焓变要小（表3-8）。

表3—8　酚和醚、酚和硫醚之间形成氢键的焓变（25℃）

给予体	溶剂	$-\Delta H$(kJ/mol)
$(C_2H_5)_2S$	C_6H_{12}	19.3
$(C_2H_5)_2S$	CCl_4	15.1
$(n-C_4H_9)_2O$	C_6H_{12}	25.1
$(n-C_4H_9)_2O$	CCl_4	23.9
	C_6H_{12}	20.5
	CCl_4	15.5
	C_6H_{12}	25.1
	CCl_4	23.9

对于环硫醚来说，其给予体能力顺序是五员环>四员环>三员环。

三、与金属形成络合物

硫醚中硫原子上的未共享电子能够转移到金属原子的空的价轨道上，形成硫-金属键，从而形成大量的金属-硫螯合物。

$$R-S-R' + nMXm \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > S\cdot nMXm$$

式中　$M = Ag^+$，Hg^{2+}，Al^{3+}，Ti^{4+}，Sn^{4+}等；

$X = Cl^-$，Br^-，CH_3COO^-，NO_3^-等。

硫与金属之间键的强度取决于金属的类型。一般，与碱金属形成的键较弱，与重金属如汞、铜等形成的键较强，有时甚至会导致C—S键断裂。

例如：

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-S-CH_2CH_3 + HgCl_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-Cl + CH_3CH_2SHgCl$$

与第ⅢA族金属的卤化物形成中等强度的键。

烷基铝是一种很强的刘易斯酸，能与硫醚形成较稳定的络合物。表3—9是三甲基铝与硫醚在己烷中生成络合物$(CH_3)_3Al\cdot R_2S$的焓变。

表3—9　三甲基铝与硫醚生成络合物的焓变

硫醚（碱）	$-\Delta H$(kJ/mol)	硫醚（碱）	$-\Delta H$(kJ/mol)
$(C_2H_5)_2S$	26.5	$(CH_2)_3S$（环）	23.5
$(CH_3)_2S$	26.2	$(CH_2)_4S$（环）	27.3
$H_2C—CHCH_3$（环）	20.2	$(CH_2)_5S$（环）	27.5

从表中数据可以看到，焓变数值较小。六种硫醚中，每两种之间的差别也比较小。如四氢噻吩 $(CH_2)_4S$和四氢-1-硫杂吡喃$(CH_2)_5S$仅相差0.2kJ/mol。六种硫醚给予体强度顺序为：

$$(CH_2)_5S \approx (CH_2)_4S > (C_2H_5)_2S \approx (CH_3)_2S > (CH_2)_3S > H_2CSCHCH_3$$

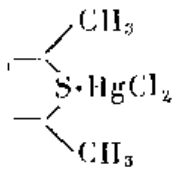
可见，硫醚的结构与形成络合物的稳定性是有关系的。如表3—9，五员环和六员环硫醚生成的络合物最稳定，三员环硫醚络合物最不稳定，烷基硫醚居中。

此外，络合物的稳定性还与反应条件、电子接受体的性质有关。如表3—9中几种硫醚与BCl_3形成络合物时，其稳定顺序为：

$$(CH_2)_4S \gg (CH_2)_5S \approx (C_2H_5)_2S > (CH_3)_2S$$

$(CH_2)_4S$和$(CH_2)_5S$与BCl_3的络合物有显著差别，说明有可能是环的大小，即空间因素影响了络合。因为$(CH_2)_4O$和$(CH_2)_5O$与BCl_3络合时也有同样的现象发生。

硫醚与金属形成的络合物中，最稳定的大概是与卤化汞、醋酸汞以及铂盐、锡盐、钛盐($TiCl_4$)、铅盐等生成的络合物。根据硫醚的化学结构和络合物生成条件的不同，它可以与同一种受体（络合剂）的不同数目的分子络合。如HgCl与二甲基硫醚$(CH_3)_2S$生成的络合物，其组成是$2(CH_3)_2S\cdot 3HgCl_2$，而与二乙基硫醚的络合物则是$(C_2H_5)_2S\cdot 2HgCl_2$，与二甲基硫杂环戊烷的络合物结构是：



顺式：熔点　180 C

反式：熔点　110 C

芳基硫醚的络合，由于硫的未共享电子对参加了芳环的$p\pi$-共轭，而变得较弱。表3—10是与三溴化铝$AlBr_3$络合的生成热数据。

表3—10　溴化铝与胺、醚、硫醚络合物的生成热（25℃）

脂肪族类	$-\Delta H$(kJ/mol)	芳香族类	$-\Delta H$(kJ/mol)	$\Delta(\Delta H)$
脂肪族胺	135.2	N, N-二甲基苯胺	101.3	33.9
脂肪族醚	97.6	苯甲醚	64.9	32.7
脂肪族硫醚	73.3	苯甲硫醚	54.8	18.5

从表中看到，对脂肪族和芳香族两个系列来说，给予体强度的顺序是胺>醚>硫醚。脂肪族和芳香族化合物之间的 ΔH 差值即 $\Delta(\Delta H)$，可以认为是对杂原子未共享电子对的 $p\pi$-共轭的一个测量。

硫醚与金属形成的络合物一般是水溶性的，有的为结晶，有的为无定形粘性物质。络合物对热不稳定，因此当用热水或热溶剂进行分解时，可回收原来的硫醚。络合物的这些性质，使其有可能用于从轻质石油产品中分离硫醚，目前研究得较多的是用醋酸汞 $Hg(Ac)_2$、$HgCl_2$、$AgNO_3$、四氯化钛 $TiCl_4$ 等从石油产品中分离硫醚。但是其它二价硫的化合物，如硫醇、二硫化物等以及含氧、含氮化合物也能与金属盐类形成络合物，因此单用形成络合物的办法分离硫醚，选择性太低。同时，很多研究还表明，随硫醚分子量增加和对称程度降低，形成络合物的能力急剧下降。

中质馏分的芳基硫醚和六碳以上的脂肪族硫醚实际上已不与 $Hg(Ac)_2$ 发生反应。从沸点高于270℃的馏分中，用络合的方法只能分出10%的硫醚，再加上破坏络合物回收硫醚的困难，在工业上还未采用。尽管这样，由于 $TiCl_4$ 型化合物的偶极矩为零，其极化度与烃相近，又是强的质子酸，因而能无限地溶在烃中，与N—、O—、S—化合物络合。利用这个性质，可以从油品中，特别是从高馏分油中分离杂原子化合物。

四、与卤素络合

硫醚能同卤素形成络合物，且在某些情况下已分出1:1的稳定的络合物。络合物的形成可从二乙基硫醚 $(C_2H_5)_2S$ 与碘分子的可见光谱和紫外光谱中看到（图3—4，图3—5）。

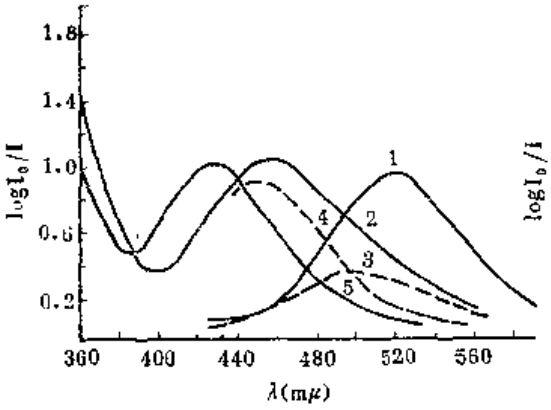


图3—4 碘-二乙基硫醚，碘-二乙基二硫醚溶液的可见吸收光谱
溶剂：正庚烷，20℃，吸收池1cm
1. $0.00100M\ I_2$；
2. $0.00100M\ I_2$ 和 $0.300M\ (C_2H_5)_2S_2$；
3. 曲线2中游离 I_2 的成份；
4. 曲线2中 I_2-$(C_2H_5)_2S_2$ 络合物的成份；
5. $0.00506M\ I_2$ 和 $0.200M\ (C_2H_5)_2S$

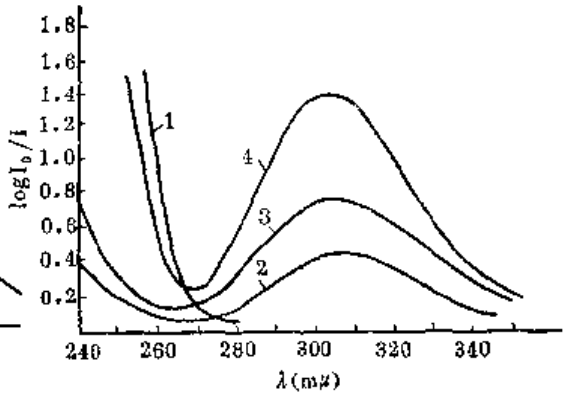


图3—5 I_2-$(C_2H_5)_2S$ 紫外吸收光谱
溶剂：正庚烷，20℃，吸收池1cm
1. $0.100M\ (C_2H_5)_2S$；
2. $0.0000506M\ I_2$ 和 $0.00200M\ (C_2H_5)_2S$；
3. $0.0000506M\ I_2$ 和 $0.00506M\ (C_2H_5)_2S$；
4. $0.0000506M\ I_2$ 和 $0.0506M\ (C_2H_5)_2S$

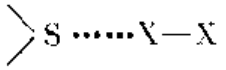
从图3—4看到，当溶液中存在 I_2 和 $(C_2H_5)_2S$ 时，可见光谱吸收带从525mμ（曲线1）位移至435mμ（曲线5），说明生成了络合物。图3—5是络合物的紫外光谱，强的吸收峰在302mμ处。

硫醚-卤素络合物结晶已经能分离出来，并进行X-射线结晶分析。这样的络合物通常是不稳定的，受热或者在潮湿的条件下都会分解。

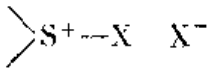
络合物的结构至今认为有下面三种：



Ⅰ

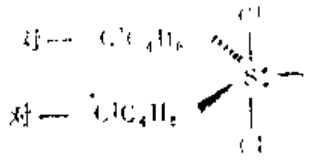


Ⅱ

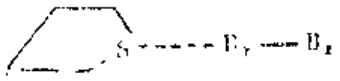


Ⅲ

结构Ⅰ是四配位的三角双棱锥结构，与四氟化硫的结构类似；Ⅱ是一种电荷转移型分子络合物；Ⅲ是一种卤锍盐。络合物的结构选择取决于硫醚的结构以及硫与卤素配位之间的电负性的相对强度。卤素的电负性较强、络合物趋向于三角的双棱锥结构；而电负性较小的碘有利于形成分子络合物。例如X-射线的研究表明二(对氯苯基)硫醚的氯络合物(Ⅳ)具有(Ⅰ)型结构，而四氢噻吩的溴络合物（Ⅴ）具有（Ⅱ）型结构：



Ⅳ



Ⅴ

1,4-二噻烷与I_2的络合物也是属于Ⅱ型，硫原子与两个碘原子在一条直线上：



○—碘原子；　•—碳原子；　◦—硫原子。

硫醚与卤素形成络合物的过程中，硫醚中的硫原子与碘分子中的碘原子由于分子间的相互作用，距离缩短，同时碘分子中的两个碘原子之间的距离都有所伸长：

给予体分子	受体分子	相互作用
1,4-二噻烷	I_2	$S\overset{2.87}{\cdots}_{(1.00)}I\underset{(2.67)}{\overset{2.79}{—}}I$　(注)
苯基硫醚	I_2	$S\overset{2.78}{\cdots}_{(4.00)}I\underset{(2.67)}{\overset{2.82}{—}}I$

注：　⋯表示分子之间的相互作用而引起的缩短；

——表示分子内的相互作用引起的伸长；

(　)括号内的数值是正常距离。

硫醚与卤素形成络合物的强度，取决于硫醚的结构、反应条件等，可用热力学数据来判断。表3-11中，列出了几种环硫醚与碘络合物的生成热。可见环硫醚中，碱性最强的是五员环，其次是六员环，最弱的是四员环。其原因是复杂的，这种电子给予体与受体之间的相互作用

强度主要决定于成键区内电子的分布。若从分子的性质而言，五员环硫醚有最大的偶极矩。

表3—11 硫醚与碘络合物的生成热及硫醚偶极矩

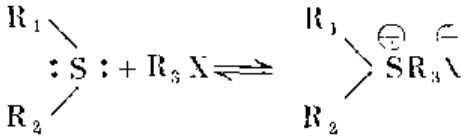
化合物	溶剂	$-\Delta H$(kJ/mol)	Du
$(C_2H_5)_2S$	正庚烷	32.7	1.84
	CCl_4	19.3	1.78
	CCl_4	29.7	1.90
	CCl_4	36.4	1.71

就烷基硫醚和芳基硫醚而言，一般烷基硫醚比芳基硫醚与卤素形成络合物的能力要强些。烷基硫醚与碘形成的络合物在紫外光谱的308mμ处有独特的吸收带，由此可以检出小到1ppm的脂肪族硫醚。

五、锍盐的生成

锍盐是指这样一类化合物，它含有一个三配位价的硫原子，在硫原子上还有一正电荷，所以锍盐的一般结构为$ABCS^+X^-$，多数锍盐的硫原子有两个键或三个键与碳相连。

二烷基硫醚中的硫原子由于未共用电子对具有弱的亲核性，可与烷基卤化物直接生成锍盐：



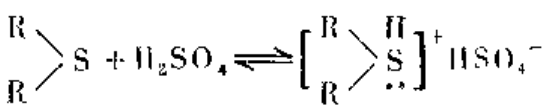
甲基卤化物是简单烷基卤化物中最活性的，卤化物中碘化物活性最高，随着卤化物中烷基链增长，反应速度降低。

如硫醚与碘甲烷形成锍盐：

$$R{-}S{-}R + CH_3I \longrightarrow R_2CH_3S^+I^-$$

这个反应用来从馏分中分出硫醚，并研究其结构。因为硫醚的结构对硫醚与碘甲烷反应的速度和程度有很大的影响，如具有季碳侧链的硫杂环烷比正构烷基硫杂环烷与碘甲烷反应的速度要快得多。另外，环硫醚与碘甲烷的锍盐基本上是结晶结构，便于分离。

硫醚与硫酸形成锍盐是放热反应，生成质子化络合物：



有机相　　水相　　水相

质子化程度取决于硫醚的分子量、结构、硫酸浓度和反应温度。随硫醚分子量的增加，质子化反应在更低的温度下进行，且硫酸浓度应更高。

二烷基硫醚可与硫酸直接生成锍盐。二苄基硫醚用硫酸处理得到质子化硫醚，质子化硫醚裂解得硫醇和稳定化的碳正离子，碳正离子再与硫醚结合生成三烷基硫酸锍盐：

$$C_6H_5CH_2SCH_2C_6H_5 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5CH_2\overset{H^+}{S}CH_2C_6H_5$$

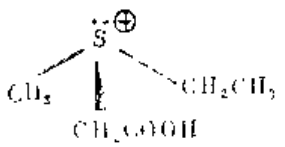
$$\rightleftharpoons C_6H_5\overset{+}{C}H_2 + HSCH_2C_6H_5$$

$$C_6H_5CH_2SCH_2C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5CH_2)_3\overset{+}{S}HSO_4^-$$

芳基硫醚和共轭的乙烯基硫醚，难于在形成锍盐时烷基化。这是因为硫原子的亲核性由于$p\pi$-离域而降低，需要使用活性很强的烷基化试剂才可以。如使用三烷基鎓盐和甲基氟磺酸：

$$R_2S + R_3\overset{+}{O}BF_4^- \longrightarrow R_3\overset{+}{S}BF_4^- + R_2O$$

当锍盐的三个基团不相同时，生成旋光对映体，如甲乙硫醚与溴醋酸所得的锍盐：



右旋



左旋

锍盐是离子型化合物，不仅在水中有较高的溶解度，也溶于有机溶剂，如氯仿。氢氧化锍R_3SOH是强碱，与四烷基氢氧化铵R_4NOH类似，只是锍化合物不如铵盐稳定。

硫醚与烷基卤化物形成锍盐的反应是可逆的：

$$R_1R_2S + R_3X \rightleftharpoons R_1R_2R_3SX + Q$$

升高温度使平衡向左移动。当有两个以上的烷基基团不同时，最后的分解产物可能与原来组成不同：

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\diagup S + R'X \rightleftharpoons RRR'SX \rightleftharpoons RR'S + RX$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!\diagup S + R''X \rightleftharpoons RR'R''SX \rightleftharpoons R'R''S + RX$$

在金属（如Al、Ti、Sn等）卤化物存在下，生成锍盐是由于C—S键的断裂，可能有下列过程：

$$C_6H_5CH_2SCH_2C_6H_5 + MX_n \longrightarrow C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle MX_n}{\underset{|}{S}}-CH_2C_6H_5$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} C_6H_5CH_2\cdots\cdots S-CH_2C_6H_5 \\ \vdots \\ X-\cdots-MXn-1 \end{matrix}\right] \longrightarrow C_6H_5CH_2X + C_6H_5CH_2SMXn-1$$

$$C_6H_5CH_2SMXn-1 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH_2SH$$

$$C_6H_5CH_2X + (C_6H_5CH_2)_2S \xrightarrow{MXn} (C_6H_5CH_2)_3S^+X^-$$

二苄基硫醚与溴化铝生成的锍盐产率最高，与氯化锡生成的锍盐产率最低。

六、硫醚的分解

在热和光的作用下，硫醚的 S—C 键将产生分裂，其反应机理，在很多情况下是自由基反应。由于 C—S 键异裂生成离子的速度比均裂生成自由基的速度慢很多，因此分子分解生成离子的机会比生成自由基的机会要小得多。反应产物的组成主要决定于自由基的各种反应途径；硫醚的热稳定性比沸点相近的烃要小，因此在石油加工中常常有硫醚分解转化成其它硫化合物。

硫醚对热的稳定性比硫醇高，但不及噻吩稳定。烷芳基硫醚、四氢噻吩的混合物在300℃无任何变化，噻吩衍生物在150℃也不变化。

研究证明，硫醚的热分解产物主要是硫醇、硫化氢、烯烃。还有噻吩衍生物。

例如 $C_9H_{19}SC_9H_{18} \xrightarrow{300℃} C_9H_{19}SH + C_9H_{18}$

$C_9H_{19}SH \longrightarrow H_2S + C_9H_{18}$

表3—12是几种烷基硫醚热分解的自由能、平衡常数及转化深度。从表中数据可以判断，二烷基硫醚分解成一个分子的硫化氢和两个分子的单烯烃的热力学可能性与分解成一个分子硫化氢和一个分子单烯烃的可能性一样（反应③、①、②、④），二烷基硫醚分解生成硫醇和一个分子烯烃是可能的（反应⑤、⑥），且在温度高于400℃，分解反应实际上可以进行到底（平衡转化率大于95%）。

但是在200—250℃，生成两个分子单烯烃的平衡转化率不大(反应③500K 时转化率只有6.26%)，而生成一个分子的单烯烃的平衡转化率可达96—99%（反应①、②、④）。因此，二烷基硫醚生成一分子单烯烃的平衡转化率在227℃以上的高温下以及在0℃以下的低温下，与硫醚本身的性质无关。然而在400K—500K的温度范围内，表中所列方程的平衡转化率取决于二烷基硫醚本身的性质。例如二甲硫醚127℃(400K)的平衡转化率为53.02%，而甲基异丙基硫醚$CH_3—S—CH(CH_3)_2$的平衡转化率为74.4%。

比较下面两个分解方程：

$$CH_3—S—CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow H_2S + CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

$$CH_3—S—CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow CH_3SH + CH_2=CH—CH_3$$

在100～200℃温度范围内，生成硫醇的反应在热力学上是不利的，平衡转化率很低，而生成H_2S的反应，平衡转化率都相当大。例如在127℃转化深度为74.4%。

硫醇的分解，象硫醚的情况，在低温时，平衡转化率不大，高温下实际上可以进行到底。在中等温度下，二烷基硫醚的分解产物中，有可能存在大量硫醇。

应特别注意的是，在讨论热力学可能性问题时，平衡转化率都是指纯化合物而言。然而在石油工业加工过程中，含硫化合物是存在于烃类混合物中的，它们的浓度通常不大于1～2%，因此实际过程是不可能与热力学的计算完全吻合的。对每一种特定的情况，都要进行实际研究，才能正确确定加工过程的条件。例如纯二乙基硫醚与0.5%二乙基硫醚（惰性溶剂）溶

表3—12　二烷基硫醚、硫醇一些分解反应的自由能ΔG°、平衡常数$\lg K_p$和转化率y%

温度K	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
温度℃	25	29.84	126.84	226.84	326.84	426.84	526.84	626.84	726.84
① $CH_3SCH_3 \longrightarrow H_2S + CH_2{=}CH_2$									
ΔG°(kJ)	17.40	17.16	3.13	11.00	−25.25	−39.50	−53.73	−67.91	−82.02
lgKp	−3.047	−2.988	−0.4082	1.118	2.197	2.947	3.505	3.940	4.281
y%	2.994	3.025	53.02	96.63	99.68	99.95	99.97	100	100
② $CH_3S\,CH(CH_3)_2 \longrightarrow H_2S + CH_2{=}C(CH_3)_2$									
ΔG°(kJ)	13.70	13.41	−0.71	−14.66	−28.51	−42.33	−55.91	−69.55	−82.90
lgKp	−2.399	−2.334	0.0928	1.532	2.480	3.159	3.651	4.035	4.328
y%	6.306	6.794	74.40	99.13	99.84	99.95	99.97	100	100
③ $C_2H_5SC_2H_5 \longrightarrow H_2S + 2C_2H_4$									
ΔG°(kJ)	85.39	84.83	56.82	29.52	1.57	−25.53	−52.88	−80.23	−107.20
lgKp	−14.95	−14.77	−7.415	−3.082	−0.137	1.905	3.466	4.652	5.595
y%	0.0003	0.0003	0.98	6.26	68.56	99.44	99.98	100	100

④ $C_2H_5SC_2H_5 \longrightarrow H_2S + CH_3CH{=}CHCH_3$

$\Delta G°$(kJ)	16.23	15.92	1.89	−11.35	−25.12	−38.02	−51.17	−64.35	−77.21
lg*Kp*	−2.842	−2.772	−0.2472	1.185	2.187	2.837	3.337	3.735	4.030
y%	3.80	4.10	60.1	96.90	99.70	99.91	99.95	99.97	100

⑤ $CH_3SCH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3SH + CH_2{=}CH{-}CH_3$

$\Delta G°$(kJ)	51.21	50.86	34.70	18.71	−5.79	−12.21	−27.72	−42.80	−57.71
lg*Kp*	−8.996	−8.819	−4.428	−1.954	−0.4418	0.9283	1.809	2.482	3.012
y%	0.0032	0.0037	0.5445	10.49	85.70	94.58	99.24	99.84	99.93

⑥ $C_2H_5SC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5SH + C_2H_4$

lg*Kp*	−8.578	−8.455	−4.411	−2.006	−0.3957	0.7415	1.592	2.117	2.774
y%	0.0051	0.0059	0.623	9.891	53.56	92	98.74	99.63	99.91
*y'**%	0.046	0.239	17.08	58.33	97.31	99.3	99.3	99.70	99.88

⑦ $C_2H_5SH \longrightarrow H_2S + C_2H_4$

lg*Kp*	−6.16	−6.07	−2.85	−0.933	0.3565	1.276	1.963	2.62	2.905
y%	0.083	0.092	3.74	32.34	83.31	97.42	99.44	99.90	99.95

* 这个平衡转化率是二乙基硫醚在惰性溶剂中，硫的浓度0.5%。

液（按硫计）相比较，（图3－6）可以看到，在473K时二乙基硫醚分解成C_2H_5—SH 和C_2H_4，在热力学上是不利的，平衡转化率很小，只有10%；而二乙基硫醚在惰性溶液中转化率达60%。单个硫醚的热稳定性，也不足以表明它们在烃馏分中的热稳定性。

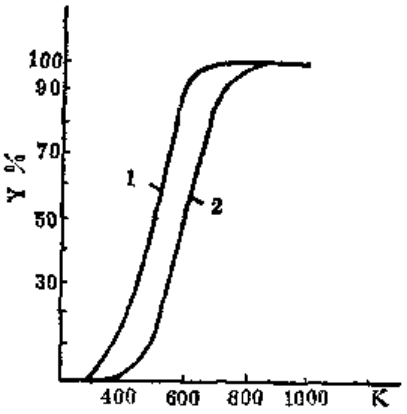


图3—6　二乙基硫醚分解成乙硫醇和乙烯的转化率

1. 0.5%（按硫计）二乙基硫醚溶液的转化率；
2. 纯二乙基硫醚的转化率。

如  硫杂环戊烷和正辛硫醇混合时的热稳定性比单独的硫杂环戊烷要低。在烃混合物中，当温度高于160℃，硫醚与硫醇作用，C—S键断裂，生成二硫化物和巯基硫醚，除了分解出硫化氢，还有下列反应：

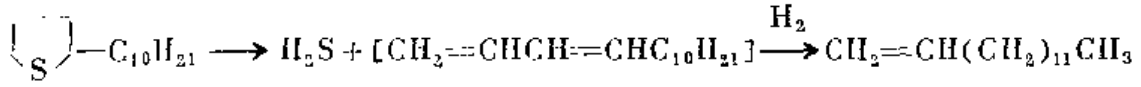
$$RSR + R'SH \longrightarrow RSR' + RSH$$

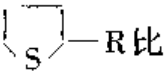
$$RSR + R'SH \longrightarrow RH + RSSR'$$

如果烃混合物中还有噻吩衍生物，硫醇、硫醚的热分解产物可能与α-烷基噻吩形成高分子化合物。

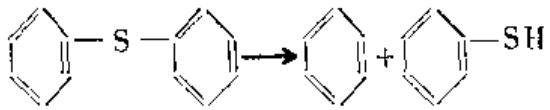
硫醚在催化裂化（硅铝催化剂）时要发生很大的变化。在350℃以上，烷基硫醚实际上可以完全转化成硫化氢；在350℃以下产品中有硫醇。含伯烷基的硫醚比仲、叔烷基要稳定，正构烷基硫醚比有支链的烷基硫醚稳定。因此，常常是伯烷基硫醚的催化分解产品中硫醇占多数，而具有分支结构或仲烷基硫醚的催化分解时，主要生成硫化氢。

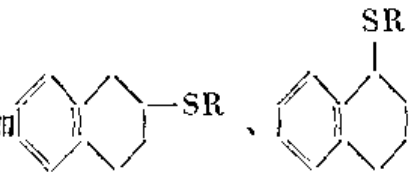
单环硫醚催化转化几乎没有硫醇生成，全为H_2S：



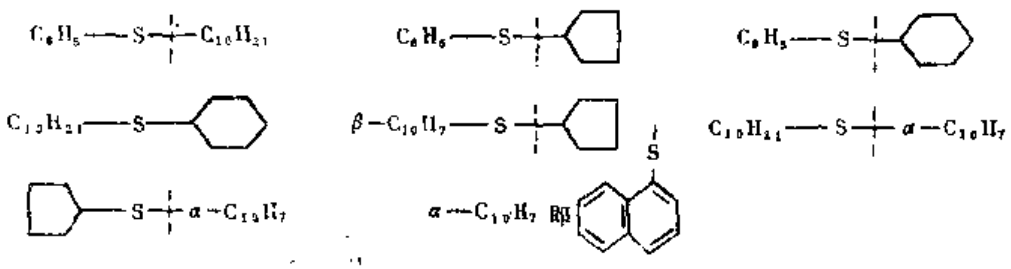
单环硫醚的转化速度随分子量增大而加快，如  比R—要慢，无论是单环硫醚还是烷基硫醚，混合物的转化深度服从加合规则。

二苯基硫醚在硅-铝催化剂上分解成苯和硫酚：



混合硫醚如 

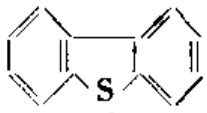
在裂解时，也是S—C键处断裂。其C—S键牢固程度比较如下（虚线表示断裂处）：



硫醚的氢解一般在Al-C_o-M_o催化剂上发生，最初的产物是硫醇，硫醇浓度可达最大，然后浓度下降，反应是连续不断发生的：

$$RSR' \xrightarrow{H_2} RSH + R'H$$
$$\downarrow H_2$$
$$RH + H_2S$$

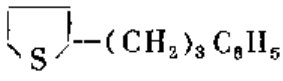
硫醚加氢裂解速度比噻吩快，S—R（烷基）键的破裂比 S—A_r（苯基）快两倍。在375℃时，硫醚氢解速度随结构而不同，若以二苯并噻吩为1，其它硫醚的相对氢解速度如下：



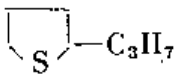
1

$C_6H_5—S—C_6H_5$ 2.4

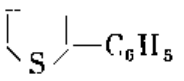
$i\text{-}C_5H_{11}—S—C_5H_{11}$ 3.2



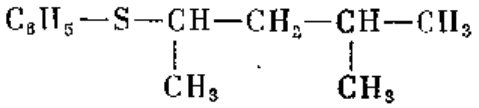
3.8



3.9



4.1



4.4

$C_6H_5CH_2—S—CH_2C_6H_5$ 7.0

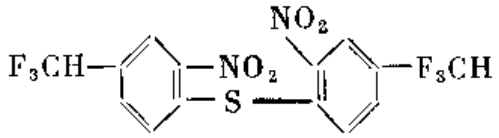
噻吩加氢裂解的热效应几乎是烷基硫醚和五员环、六员环硫醚的两倍。

七、硫醚的氧化反应

氧化反应是硫醚反应中最重要的一种反应。硫醚被一些氧化剂氧化成亚砜，亚砜继续氧化可得砜：

$$R_2S \xrightarrow{[O]} R_2SO \xrightarrow{[O]} R_2SO_2$$

氧化产物是亚砜还是砜主要决定于硫醚的结构、氧化剂的性质和反应条件如温度、浓度等。如用硝酸一般只得到亚砜，用发烟硝酸可以得到砜，高锰酸钾氧化硫醚成砜和亚砜，CrO_3-醋酸或H_2CrO_4-冰醋酸是比过氧化物更强的氧化剂。有些硫醚，用过氧化物氧化成亚砜有困难，而用H_2CrO_4，则很容易。如双（2-硝基-4-三氟甲基苯基）硫醚，



，用过氧化氢不能将其氧化，用铬酸不仅能得到亚砜，甚至可得砜。铬酸在吡啶中具有选择性，只产生砜而不生成亚砜。生成亚砜的反应是不可逆的。例如在反应物中加入带S^{35}的硫醚，反应终了，未反应的硫醚并未呈现放射性。

用得最多的氧化剂是过氧化物Q—O—O—H，Q可以是H、R、CH_3CO、HCO、C_6H_5CO、CF_3CO等。随Q的电负性增加，试剂Q—O—O—H将硫醚氧化成亚砜更容易。用过氧化物氧化时一般用醋酸作催化剂。

二甲硫醚的氧化产物二甲亚砜 $CH_3—\underset{\underset{O}{\downarrow}}{S}—CH_3$ 是无色液体。熔点18.5℃，与水能混溶，吸湿性很强。它是强极性液体，对许多物质有很强的溶解能力，是近年来工业上使用较多的

一种优良溶剂。例如用二甲亚砜可以从石油馏分中萃取分离芳烃，从高温裂解气中萃取分离乙炔。它也用在高分子化学工业中，用作丙烯腈聚合和拉丝的溶剂。

氧化甲硫醚的氧化剂在工业上不使用腐蚀性大的硝酸和昂贵的过氧化氢，而采用二氧化氮和氧气。实际上是二氧化氮使甲硫醚氧化，本身还原为一氧化氮，一氧化氮再被氧气氧化为二氧化氮：

$$CH_3-S-CH_3+NO_2\xrightarrow{42-55℃}CH_3-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{S}-CH_3+NO$$

$$NO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow NO_2$$

烷基硫醚和环硫醚几乎可以定量地氧化成亚砜，多芳基硫醚和噻吩几乎不氧化。

下面讨论用过氧化物（过氧化氢）氧化硫醚成亚砜的一些问题：

1.动力学和机理

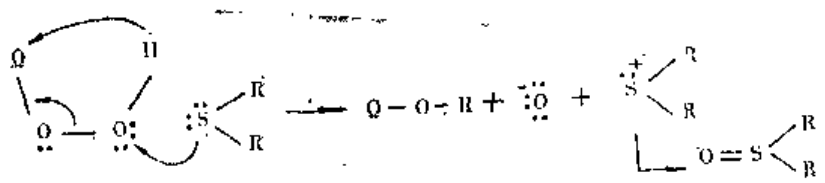
硫醚氧化过程是很复杂的，至今也未能搞清楚，研究最多的是以过氧化物为氧化剂的反应，而研究机理主要是要解释过氧化物中的氧原子是如何转移到硫原子上去的。因此必须知道反应速度受反应条件和试剂性质影响的情况。从许多研究中得知，过氧化物氧化硫醚与其它多相反应有共同的特点。例如反应用酸催化，游离基反应的催化剂和抑制剂不影响反应的过程。氧化速度取决于：1)氧化剂的性质，首先是过氧化物的极性，过氧化物酸性越高，反应能力越强；2)硫醚的性质，它对氧的亲核性越强，反应速度越大；3)溶剂的性质，它影响到过氧化物的极性和硫醚的给予体性质。

一些研究证明，硫醚被过氧化物氧化成亚砜是双分子反应，反应级数对硫醚和过氧化物均是一级，其速度方程为：

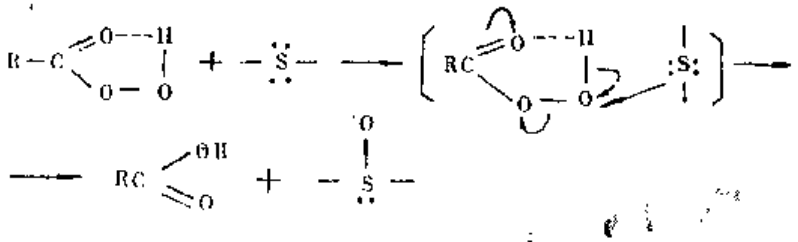
$$\frac{-dC}{dt}=k\,[C_{过氧化氢}]^1[C_{硫醚}]^1$$

对于氧的转移有下面几种不同的说法：

(1) 在质子惰性溶剂中，认为硫醚是作为亲核试剂进攻过氧化物中的氧，造成过氧化物分子内部氢转移。



当Q为酰基时，由于有内氢键，而使反应更容易：



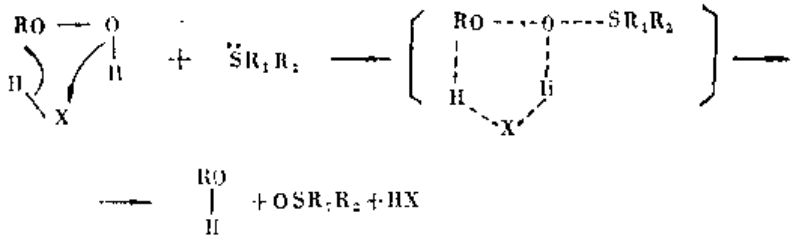
试验证明，在反应中没有离子形成，因而分子内氢键 $R-C\begin{cases}O\cdots H\\ \quad\ |\\ O-O\end{cases}$ 是促进反应的唯一因素。

（2）在用过氧化氢氧化时，催化氧化与非催化氧化所得的活化能和熵值不相同（表3—13）。酸催化时，有较低的活化能，且熵值下降更大。

表3—13　催化和非催化过程中丁硫醚氧化速度

	非催化反应	酸催化反应
速度常数（0℃）	1.45×10^{-5} l/mol·s	2.6×10^{-4} $l^2/mol^2\cdot s$
速度常数（25℃）	1.40×10^{-4} l/mol·s	1.5×10^{-3} $l^2/mol^2\cdot s$
Ea, kJ/mol	62.0	17.7
ΔH, kJ/mol	59.5	45.2
ΔS, kJ/mol·℃	−121	−147

氧化反应的动力应该是硫醚对强极化的过氧化物分子的亲核亲合力，更可能是被极化的过氧化物和硫醚生成络合物，$[R_2S\cdots\overset{H}{\underline{O}}-OR]$，在此络合物中，硫醚与氧之间键的形成，成为过氧化物中—O—O—键断裂所需要的能源。在过渡反应络合物中，也可能含有溶剂。因此，可以认为非催化过程可能是一个有溶剂（HX）参加的形成三分子络合物的过程：

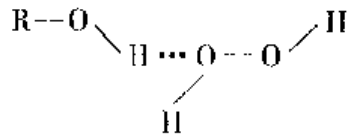


络合物是三分子环状过氧化化合物，溶剂起了主要的作用：一方面使溶剂的亲核性增加，另一方面增加了亚砜形成的反应速度，防止了砜的生成。各种溶剂的活性次序如下：

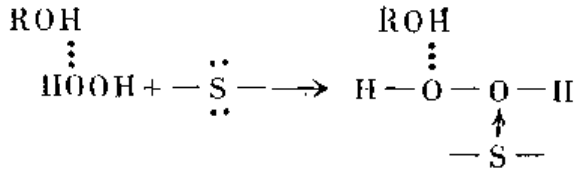
$$ACOH>H_2O>D_2O>MeOH>PrOH>t\text{-}BuOH$$

络合物中，过氧化物被溶剂和硫醚强烈极化，由于络合物中生成了 $HO-S\langle$ 键，使—O—O—键破裂，可能形成羟阳离子（OH^+），带有游离电荷的 OH^+ 与硫醚中的硫结合。

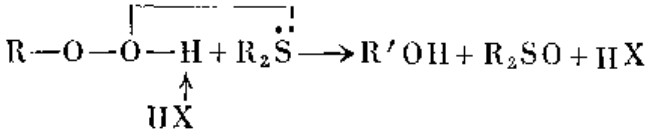
三分子反应机理可以解释醇对氧化反应的促进作用，这是因为存在氢键



因而生成络合物：



（3）在极性介质中，氧化按下述机理：



过氧化物反应前与溶剂形成络合物，硫醚与络合物反应，此时发生一系列电子转移，导致氢交换、氧转移。

（4）这是与（3）相争的一个机理，认为，过氧化氢与溶剂的作用是碱与酸的作用，即过氧化物作为碱，溶剂作为酸：

$$R'OOH + HX \longrightarrow R'OOH_2^+ + X^-$$

$$R'O_2H_2^+ + R_2S \longrightarrow R_2S^+OH + ROH$$

$$R_2S^+OH + X^- \longrightarrow R_2SO + HX$$

按此机理，过氧化物与介质（HX）发生质子化作用，生成反应离子——活化氧化剂，因而极性溶剂有利于此反应。

也有人认为过氧化物在强极性溶剂作用下，发生极化，导致微弱的O—O键断裂：

$$ROOH \longrightarrow (RO)^- + (OH)^+$$

生成活化离子$(OH)^+$造成氧的转移。

在用过氧化氢氧化时，加酸，可以大大加快反应，证明了酸的催化作用。而酸的催化作用主要是使过氧化氢质子化，进而生成活性离子$(OH)^+$：

$$HOOH + H^+ \rightleftharpoons \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\rangle O^+ - OH \longrightarrow H_2O + (OH)^+$$

$$R_2S + (OH)^+ \longrightarrow R_2SO + H^+$$

2.硫醚的氧化反应

硫醚被过氧化氢氧化时，若想控制在亚砜阶段，需使硫醚和H_2O_2的用量为1:1(当量)；若希望控制在砜的阶段，可将H_2O_2的量增大一倍；

不同结构的硫醚，氧化反应速度是不同的。图3—7是各种化学结构的硫醚被H_2O_2氧化的倾向。

从图3—7中可见，反应1小时后，烷基硫醚氧化90%，芳基硫醚氧化20～60%，噻吩只氧化5～15%。

可见在相同条件下，烷基硫醚最易氧化，其次是苯基硫醚。芳基硫醚视结构不同氧化速度有较大区别，但其氧化速度低于烷基硫醚。

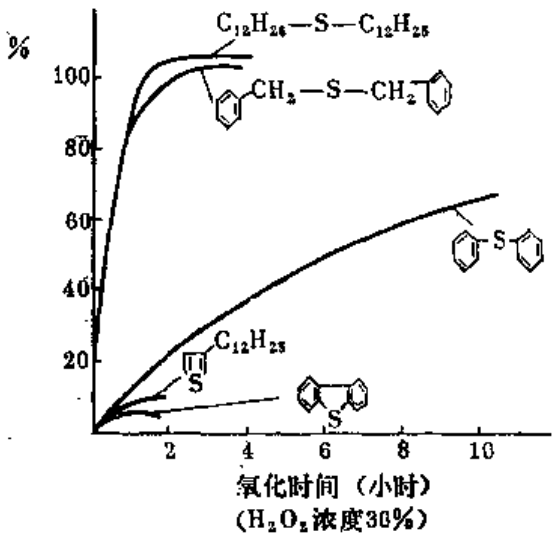
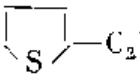
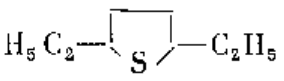
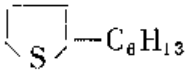


图3—7 各种化学结构的硫醚被过氧化氢氧化的倾向

如在20℃，H_2O_2-醋酸条件下，$(C_2H_5)_2S$的速度常数k为3.6×10^{-3} l/mol·s，$C_2H_5—S—C_6H_5$的速度常数k为4.5×10^{-4} l/mol·s。试验研究还证明，所有硫醚氧化成亚砜的速度比亚砜氧化成砜的速度要快1000倍，因此将氧化控制在亚砜阶段是可能达到的。

石油硫醚是各种结构硫醚的复杂混合物，其反应速度是单个纯硫醚的三分之一至六分之一。

硫醚：	$(C_2H_5)_2S$			
k, l/mol·h	1400	2500	2000	
硫醚：			石油硫醚	
k, l/mol·h	1300	650	400	

八、石油亚砜的制备

硫醚氧化成亚砜的性质在石油工业上也是很重要的。石油的中质馏分中含有相当数量的硫醚，可以将其氧化成亚砜，并以亚砜的形式分离出来加以利用，或者再还原成硫醚加以利用。如苏联每年从西西伯利亚石油的柴油馏分中可制得一万吨石油亚砜。

从石油硫醚氧化制取石油亚砜一般有两种途径，一是用萃取或色层分离法将石油硫醚从馏分油中分离出来，制成硫醚浓缩物，再进行氧化。另一途径是直接氧化含硫馏分油，然后分出石油亚砜。

石油硫醚氧化所使用的催化剂、氧化剂有多种，工业上较有使用价值的主要有以空气、NO_2(2—10% 体积) 为氧化剂，在水存在下氧化；以空气为氧化剂，$CuCl_2$或钒化合物为催化剂，丙酮、羧酸、异丙醇为溶剂；以H_2O_2为氧化剂，羧酸为催化剂。

石油硫醚的氧化研究常以柴油中的硫醚为对象，研究结果认为，在用H_2O_2-冰醋酸氧化时，不同石油的柴油馏分中硫醚按同样的规律氧化，其反应方程为：

$$R_2S + H_2O_2 \longrightarrow R_2SO + H_2O$$

总的动力学速度方程为

$$\omega = kC_{R_2S}{}^nC_{H_2O_2}{}^m$$

式中 k——反应速度常数；

m, n——对H_2O_2和R_2S的反应级数；

C_{R_2S} $C_{H_2O_2}$——R_2S和H_2O_2的浓度。

动力学试验结果得到n=1，m=1，即反应对H_2O_2和R_2S都是一级。总反应为2级。图3—8是某石油柴油馏分在110℃用H_2O_2氧化时C_{R_2S}和$C_{H_2O_2}$与氧化时间的关系。

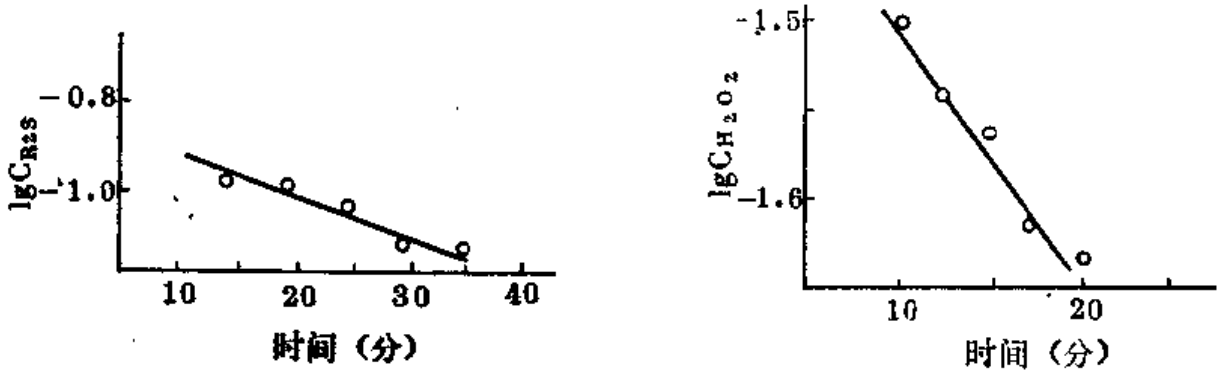


图3—8 石油硫醚用H_2O_2氧化时，硫醚浓度、H_2O_2浓度、与氧化时间的关系

从图中清楚可见，$\lg C_{R_2S}$-τ，$\lg C_{H_2O}$-τ关系均为直线，说明反应对H_2O_2和R_2S都是一级。该反应的活化能为39.8—73.3kJ/mol，主要决定于硫醚的结构。

石油硫醚的氧化速度是随温度升高而加快的，如图3—9。

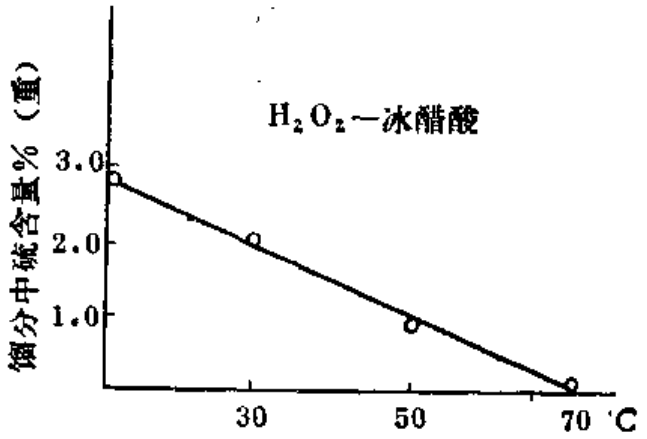


图3—9　温度对硫醚氧化速度的影响
（氧化时间 6 小时）

从图中可以看到，在70℃氧化 6 小时后馏分中的硫醚差不多全被氧化了，升高温度反应速度还能加快，但油品中其他化合物也会加速氧化。

为了计算石油硫醚在冰醋酸存在下用H_2O_2氧化时，不同温度F的氧化速度，主要是建立速度常数与温度的关系。

对于二级反应，速度常数与温度关系的阿累尼乌斯公式为：

$$k=AT^{1/2}\exp(-E/RT)$$

式中　$AT^{1/2}=k_0$叫做幂前常数，它表示反应分子在单位时间的碰撞数。

解方程得：

$$\ln A=\ln k+\frac{1}{2}\ln T+\frac{E}{RT}$$

对于每一个石油馏分中的硫醚的氧化，可以用实验测得某温度T时的k值，及反应的活化能E值，代入上式求出A，再将A代入阿累尼乌斯公式可得到该馏分的硫醚用H_2O_2氧化时的反应速度。

例如某柴油馏分用H_2O_2在冰醋酸中氧化，求得：

$$A=1.42\times10^7\ \text{l/mol}\cdot\text{min}\cdot℃,\quad E=67.8\text{kJ/mol}$$

则得：　　$k=1.42\times10^7T^{1/2}\exp(-E/RT)$

所以　　$\omega=1.42\times10^7T^{1/2}\exp\left(-\frac{67.8}{RT}\right)C_{R_2S}\cdot C_{H_2O_2}$

用此公式计算的反应速度与实验值相差不超过10%，只要测得C_{R_2S}和$C_{H_2O_2}$，即可计算出在该温度下的反应速度。

硫醚氧化成亚砜的性质可用于从石油馏分中分离出硫醚。其办法是，首先将馏分中的硫醚氧化成亚砜，接着用色层分离法分出亚砜。因为在亚砜中含有氧，极性大，在色层分离时能与芳烃和其它烃类分开，此方法包括下列步骤：

（A）石油硫醚的选择性氧化

一般用27—30%的H_2O_2水溶液在温和条件下氧化，如果是中质馏分，不需事先用色谱法分出硫醚与芳烃的浓缩物，直接用馏分进行氧化。由于所用条件温和，烃类及其他含硫化合物基本上没有什么氧化。虽然硫醇可能氧化成二硫化物，但是，这个过程的速度比硫醚氧化速度要小。

（B）用色谱法从石油馏分中分出亚砜

反应完成后，将有机层注入硅胶色谱柱，用苯脱附出芳烃和未氧化的硫化合物，再用乙醇脱附出亚砜。

（C）将亚砜还原成硫醚

亚砜还原成硫醚有两种方法：一是在乙醚-苯溶液中，用200%过量的氢化锂铝$LiAlH_4$：

$$R_2SO \xrightarrow{LiAlH_4} R_2S$$

另一种是用200%过量氢碘酸：

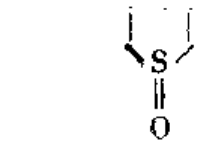
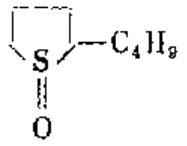
$$R_2SO + HI \rightleftharpoons (R_2SOH)^+I^-$$

$$(R_2SOH)^+I^- + HI \rightleftharpoons (R_2SI)^+I^- + H_2O$$

$$(R_2SI)^+I^- \rightleftharpoons R_2S + I_2$$

用HI有副反应，如芳烃的烷基化反应，硫醚的碘化，因此最好用$LiAlH_4$，还原在常温下进行。

还原作用随硫醚分子量增大而减小，如下列数据：

		
分 子 量	104	160
硫醚产量(重量%)	94	33

用H_2O_2-HAc氧化石油硫醚制取石油亚砜已在工业上得到了应用，缺点是腐蚀设备。而以空气为氧化剂，铜盐或钒盐为催化剂，醇或酮为溶剂则能克服这一缺点。此时反应温度一般为80—150℃，空气压力2—8MPa，催化剂浓度1—14mmol Cu/l。氧化速度随温度升高而增加，当压力高于4MPa，压力对反应速度无影响，在此条件下，速度方程为：

$$\omega = kC_s C_{cat}$$

$$\omega = k' C_s$$

$$k' = \frac{2.3 \times 10^3}{\tau C_{cat}} \cdot \lg\left(\frac{1}{1-x}\right)$$

式中 ω——亚砜生成速度，mol/molCu·min；

τ——反应时间，min；

x——硫醚转化深度；

C_s——硫醚浓度，mol/l；

C_{cat}——催化剂浓度，mol/l。

在转化深度不大时，硫醚的转化率随温度、反应时间、催化剂量的增大而增加；当转化深度大时，硫醚转化成亚砜出现最大值，如图3—10。

即：$$R_2S \xrightarrow{O_2} R_2SO \xrightarrow{O_2} R_2SO_2$$

硫醚原始浓度不同，其氧化规律相同（如图3—11）。只是硫醚原始浓度越大，反应速度越大，而且在此条件下，烃和噻吩很少氧化。因此有可能直接对馏分油进行氧化。

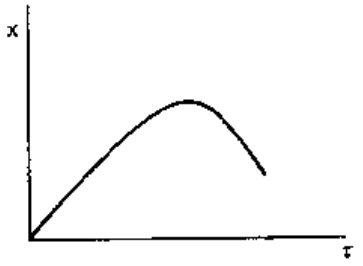


图3—10 硫醚转化率与时间的关系

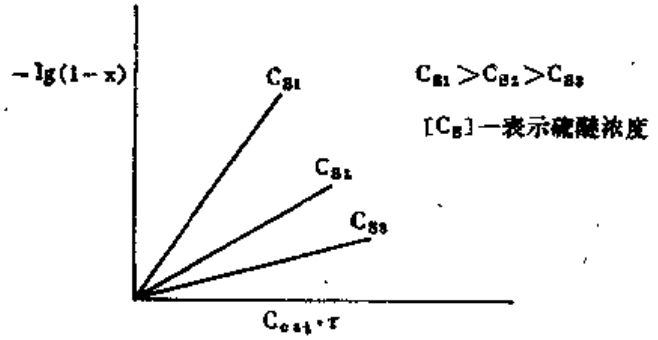


图3—11 不同浓度硫醚的氧化规律

各种铜盐催化活性次序如下：

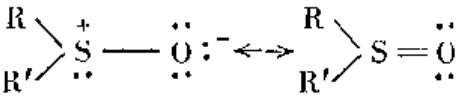
$CuCl_2 \geq (NH_2C_6H_4O)_2Cu > (C_6H_5O)_2Cu > R(COO)_2Cu > (NH_2CH_2COO)_2Cu$

$k=20$　　19　　12　　2～3　　1

九、石油亚砜的利用

亚砜是硫醚部分氧化的产物，进一步氧化得到砜。可见，亚砜是氧化过程中一种很稳定的中间产物。但是由于亚砜中的 S—O 键是极性的，比砜中的 S—O 键弱，因而更活泼，能进行很多合成上的重要反应，以致亚砜化学近年来发展很快，亚砜的应用也越来越重要。

亚砜分子中的硫氧键存在形式，根据共振论的处理方法，认为是下列共振式的杂化体：

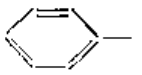
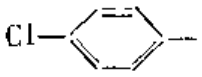
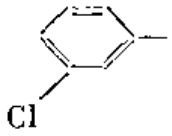


即硫原子是sp^3杂化，硫氧以sp^3-p_x形成 σ键，d_{xy}-p_x（或d_{xz}—p_y）形成 π键。但(p-d) π彼此重叠少，因而形成强的极性键，氧原子上有较多的负电荷，使亚砜具有碱性。亚砜中的氧原子是形成氢键的主体部分，亚砜对刘易斯酸如 BF_3 的亲合力比相应的硫醚和砜大。一些亚砜的pK_a值如表3—14。

表3—14　几种亚砜R—SO—R′的pK_a值

R	R′	pK_a	R	R′	pK_a
CH_3O—C$_6$H$_4$—	CH_3—	−2.05	O_2N—C$_6$H$_4$—	CH_3—	−2.96
CH_3—C$_6$H$_4$—	CH_3—	−2.22	C$_6$H$_5$—	C$_6$H$_5$—	−2.54
CH_3—C$_6$H$_4$—	CH_3—	−2.26	CH_3—C$_6$H$_4$—	C$_6$H$_5$—	−2.39

续表3—14

	CH_3—	−2.27	CH_3—	CH_3—	−1.80
	CH_3—	−2.45			
	CH_3—	−2.61	CH_3—	t—Bu	−1.62

亚砜的碱性即电子给予体能力使其应用范围甚广。

1.用作溶剂。前已提到，二甲亚砜及其它亚砜是一种极好的溶剂。石油亚砜同样也可以代替纯亚砜当作特种溶剂使用，特别在石油工业中萃取芳香烃和酚。例如用含亚砜硫0.22 mol/l的氧化柴油馏分（190～360℃）萃取酚及其同系物和硝基酚的分配系数如下：

酚	15	对-甲酚	33	邻硝基酚	27
邻-甲酚	30	邻-氯酚	56	对硝基酚	55
间-甲酚	32	对-氯酚	27		

说明氧化柴油可以代替丁酮、苯等萃取剂。

2.用作稀土金属的萃取剂。用萃取剂分离稀土金属已成功地用于工业生产，但合成的各种萃取剂价格昂贵，因而廉价的石油亚砜作为萃取剂有广阔的发展前景。亚砜对金属的萃取能力取决于它的电子给予体性质，它能与金属盐形成络合物。金属萃取剂的萃取能力与萃取剂的碱性有下述关系：

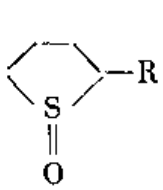
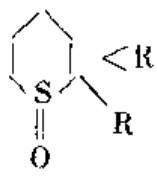
$$\lg\overline{K}_u = -11.88 + 5.6pK_s$$

式中 $\overline{K}_u$——萃取系数；

pK_s——萃取剂的pK值。

石油亚砜是各种结构亚砜的混合物，其结构组成取决于氧化成亚砜的石油硫醚。一般说来，石油硫醚氧化成亚砜，碳骨架的结构不变，因此石油亚砜结构族组成与石油硫醚基本相同。由于环亚砜的碱性比烷基亚砜强，因而环亚砜的萃取能力比烷基亚砜高。石油亚砜及其它萃取剂的萃取能力有下列次序：

$$R_2O < R_2CO < (RO)_3PO < R_2SO < (RO)_2R'PO$$

$$\leq \text{石油亚砜} < \text{  } \leq \text{  } < R_3PO < R_2NO$$

我国江汉王场潜江一段原油含硫1.0%，其煤油馏分含总硫 11.1%，硫醚硫 9.04%。用

30%的H_2O_2在冰醋酸存在下，70℃时氧化一小时，再用盐酸萃取、Na_2CO_3中和，所得石油亚砜浓缩物含总硫14.2%，亚砜硫11.8%，平均分子量为203，亚砜化合物含量为75%。用此种石油亚砜对钐、钆、钕等稀土进行萃取试验表明，萃取分离效率高，萃取能力优于工业上广泛采用的三丁基磷酸酯。

3.硫醇氧化剂。亚砜可做为氧化剂，将硫醇、硫酚氧化成二硫化物，一般产率较高，亚砜被还原成硫醚：$R_2SO + R'SH \overset{慢}{\rightleftharpoons} \left[R_2S\begin{matrix}OH\\SR'\end{matrix} \right] \overset{R'SH}{\rightleftharpoons} R'-S-S-R' + R_2S + H_2O$

由低沸点硫醚氧化得到的亚砜常被用来氧化硫醇，不仅用二甲亚砜，也常用二异丙基亚砜、环丁砜。使用叔胺如三丁胺可增加氧化产率。亚砜的这个反应在炼油工业中可用于燃料的脱臭。

4.轻馏分脱硫。为克服H_2SO_4精制形成胶质的弊病，最近几年发展了一种汽油脱硫新工艺——在石油亚砜存在下的萃取蒸馏。亚砜是偶极非质子溶剂，它对极性或可极化的化合物有很好的溶解能力，而对非极性的开链或环状烷烃溶解很少，因此在用石油亚砜萃取蒸馏时，由于亚砜与极性的含硫化合物的特殊作用，使汽液相中硫化物分配系数降低而达到脱硫的目的。

由于石油亚砜热稳定性较差（100—150℃分解），只适于汽油等轻馏分精制，对高沸馏分则需用分子量为240—300℃的石油砜。这种砜，热稳定性可达300℃，无毒，可从190—360℃柴油馏分深度氧化制得。

为评定石油亚砜或石油砜在精制产品时的选择性，在标准条件下研究汽液平衡，并用噻吩和四氢噻吩为标准化合物，在常压下进行实验（表3—15），从表3—15可看到，由于砜与

表3—15 石油砜对噻吩和四氢噻吩的作用

体系	含硫()%			$k=\frac{C_{S汽}}{C_{S液}}$
	原混合物	液相	汽相	
噻吩-环已烷	0.16	0.16	0.21	1.30
噻吩-环已烷-石油砜	0.19	0.19	0.16	0.84
四氢噻吩-正辛烷	0.14	0.14	0.22	1.57
四氢噻吩-正辛烷-石油砜	0.13	0.13	0.11	0.85
噻吩-环已烷-石油砜	0.20	0.42	0.015	0.036

四氢噻吩和噻吩的特殊作用，使其在汽相中含量低，硫的分配系数低。若无砜存在时，分配系数$k=1.30$、1.57，有砜存在时，$k=0.84$、0.85。曾用石油砜（含量50%）对热裂化汽油（110—228℃）进行萃取蒸馏，可将汽油硫含量从0.57%降至0.11%（10块理论板），若理论板数提高至20，含硫量可降至0.015%以下。在萃取蒸馏后，石油亚砜和砜都可用水蒸汽蒸馏回收反复使用，脱除下来的硫化合物又可以用来制取石油亚砜或砜。

5.酸性气体吸收剂。在石油化学工业和冶金工业的废气中含有NO、SO_2等酸性气体，放入大气中会造成严重的环境污染。传统的处理方法是用$Ca(OH)_2$悬浮液吸收，缺点是不能回收吸收剂。在工业上曾采用二甲亚砜吸收，但因二甲亚砜吸收量小，一克吸收剂30℃时吸收NO不超过0.18克，且只在低温下稳定，因而工艺复杂，回收困难。1981年苏联研究用分子量为220—280的石油亚砜作为吸收剂吸收NO、SO_2等气体，收到很好的效果。对含NO10%（体）的

气体，在10℃时，一克石油亚砜吸收NO量为0.53克，精制程度可达98--99%。当吸收SO_2饱和后，在（533—766pa）压力下加热到40—60℃释放出SO_2，石油亚砜再生。放出的SO_2可与H_2S作用生成S加以回收。

由于石油亚砜在低于-10℃时粘度较大，降低传质系数或吸收速度，为此可在石油亚砜中混入5—25%（体）的天然气凝析油，降低低温粘度使吸收能够在15—10℃进行。

亚砜对SO_2的吸收能力与亚砜的分子量和结构有关。在同样温度下随亚砜分子量增大，吸收能力下降。石油亚砜的吸收能力与组成有关，一般来说比纯亚砜吸收能力低。同一种亚砜，温度越高吸收能力越低（表3—16）。对称结构的亚砜吸收能力较不对称的强。

表3—16 亚砜对SO_2的吸收能力（克SO_2/克吸收剂）

亚砜	0℃	10℃	20℃	30℃
二甲基	3.05	1.86	1.38	1.064
二乙基	2.28	1.42	1.036	0.837
二丙基	1.84	1.15	0.876	0.698
二丁基	1.49	0.933	0.704	0.559
二戊基	1.16	0.803	0.592	1.456
二己基	1.02	0.667	0.503	0.408
二环己基	1.03	0.682	0.518	0.421
二苯基	0.928	0.556	0.396	0.297
二辛基	0.801	—	—	—
辛基苄基	0.859	0.566	—	—
二苄基	0.835	—	—	—
石油亚砜(190—220℃)	0.828	0.619	0.469	0.376
石油亚砜(220—260℃)	0.770	0.515	0.385	0.289

1984年斯蒂芬（Stephen）、尼克西克（Nicksic）U·S·4，446，118)提出用亚砜洗提燃料气中的H_2S。其反应为：

$$H_2S + R_1R_2SO \xrightarrow{MX} H_2O + R_1R_2S + S^0$$

在有机酸（甲酸、乙酸、草酸、丙酸等）的碱金属盐或碱土金属盐MX存在下，亚砜将H_2S氧化为元素硫，本身被还原成硫醚，元素硫以结晶形式很易回收。硫醚再氧化成亚砜，再生使用。R_1、R_2为C_1—C_{12}烃基的亚砜均可使用，石油亚砜也可使用。

6.其它。石油亚砜还可做为除锈剂、浮选剂、起泡剂、增塑剂等。目前，工业规模的应用主要是稀土金属萃取剂、特种溶剂和增塑剂，其它应用尚处于实验阶段。

第三节 石油硫醚的分离及其利用

过去，在石油工业中用浓硫酸精制石油馏分，这种精制得到一些无用的废物——酸渣。酸渣中含有烃类的磺化产物、氧化产物、不饱和烃和大量芳烃的聚合产物，以及未与硫酸反应的烃类和含氧、硫、氮原子的非烃化合物。酸渣中的非烃化合物是有用的化工原料，应将

其分离出来加以利用。

研究证明，用准确的一定浓度的硫酸水溶液，作为选择性溶剂或萃取剂，而不是作为磺化剂、氧化剂、聚合剂，有可能从石油馏分中有选择性地抽提出硫醚等含硫化合物，不仅得到了高质量燃料，同时还得到石油硫醚。

1.硫酸浓度的确定

硫酸用作抽提剂时，浓度选择的原则是，硫酸对石油馏分不发生磺化、氧化和聚合作用。另一方面，石油硫醚有极复杂的组成，化学结构不同，它们与硫酸作用的倾向也不同。为了在不改变硫醚结构类型的情况下抽出硫醚，可以分为两步或多步抽提。第一步用较低浓度的硫酸分出一种结构的硫醚；第二步用较高浓度的硫酸分出另一种结构更稳定的硫醚。

用实验所得的图3—12和3—13即可选择第一步、第二步的最宜硫酸浓度。

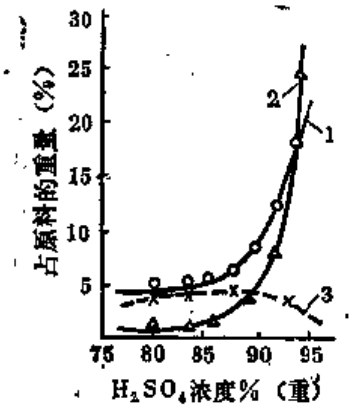


图3—12 某石油150—325℃馏分用硫酸水溶液第一步抽提的性质
1.石油馏分质量损失；
2.分出的胶质数量；
3.在萃取物中硫醚含量的改变

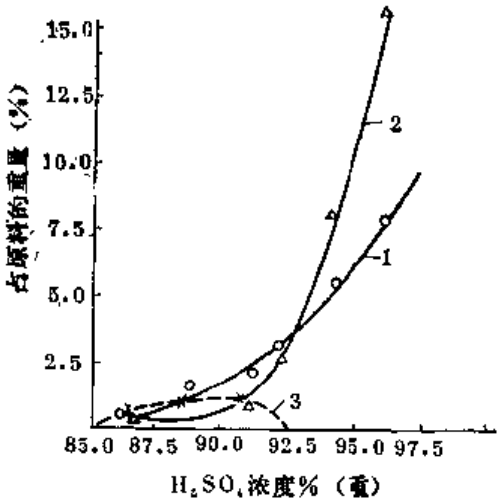


图3—13 某石油150—325℃馏分用硫酸水溶液第二步抽提的性质
1.石油馏分的质量损失；
2.分出的胶质数量；
3.在萃取物中硫醚含量的改变

从图3—12、3—13中可见，为了满足最低的损失、最少的形成胶质量和最大的硫醚抽提量，第一步抽提用的硫酸浓度应为86%，第二步应为91%。对于不同的石油馏分，由于含硫化合物的结构组成不同，所采用的最宜硫酸浓度是不同的，需经过试验。一般来说，用86%硫酸主要是分出烷基和环烷结构的硫酸；第二步抽提用91%硫酸主要是分出芳香结构的硫醚。

混合物抽提沉降后，分成两层。硫酸水层中含有硫醚、氧化物和其他物质，如含氮化合物，矿物杂质等。用水稀释硫酸水层，随着硫酸浓度降低，硫醚在其中的溶解度下降，在浓度为55%时几乎为零。这时硫醚浮出，形成清楚的一层，很易分出来。在处理酸渣时，直接用水稀释，同样可以分离出粗硫醚。

这样分出的硫醚，其纯度只有85—87%，其它部分是烃类、含氧、含氮化合物、无机矿物及其它结构的含硫化合物。若用适宜浓度的硫酸进行再抽提时，可以得到高纯度的硫醚。再抽提所用硫酸的浓度取决于粗硫醚中硫醚的含量，硫醚含量越高，硫酸浓度应越低。尽可能

避免硫酸浓度过高，否则会发生磺化和氧化反应。实验室中用52%$AgNO_3$作络合剂，从硫醚浓缩物中萃取硫醚，再用2%氨水破坏络合物，这样回收的硫醚极纯，可用于色谱分析。高纯度的石油硫醚（95—99%）是无色或浅黄色液体。

用这种方法可以较完全地分出硫醚，油中剩下的硫化合物主要是噻吩及其衍生物，这是一类最稳定的含硫化合物。

石油馏分经这样抽提精制后，其基本族组成变化很小，而吸附胶质大大降低，燃料的安定性、腐蚀性都有明显的改善。

2.关于用硫酸水溶液抽出硫醚的机理

目前对于有机硫醚-硫酸水溶液体系还没有进行研究，因而关于硫醚的抽提机理只能是一种假设。

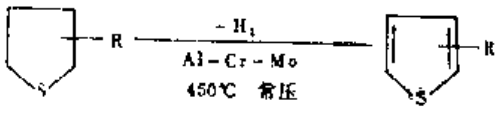
硫醚中硫的未共享电子对，使它具有亲核性。在强酸（如硫酸）的存在下，硫醚的亲核性首先应表现出与质子结合，然后质子化的硫醚与硫酸形成结构为$R_2\overset{H}{\overset{\cdot\cdot}{S}}{}^{+}HSO_4^-$的锍盐。这种锍盐很容易溶在浓硫酸水溶液中、这就可以对硫醚进行选择性抽提。烃类由于在硫酸水溶液中不能质子化，因而留在烃相中。噻吩由于其硫的未共享电子对参加了环中共轭体系，形成稳定的类似芳烃的六环，因而在硫酸溶液中质子化效应很弱，不易形成锍盐而留在烃相中。当硫酸浓度降至55%，锍盐水解，硫醚从溶液中分出。按照这种看法，用硫酸水溶液分出硫醚的过程并非抽提，而是生成络合物和破坏络合物的过程。

石油硫醚的化学组成是极其复杂的，近代的研究方法将在第五章中讨论。

3.石油硫醚利用的可能性

石油硫醚不仅在工业上可以代替合成硫醚使用，而且还发现了一些新的应用领域，且价格低廉。用硫酸水溶液抽提出的硫醚可以有下列利用的可能性：

（1）获得噻吩。在石油硫醚中含有大量的硫杂环戊烷  ，它们脱氢可能得到烷基噻吩：



（2）润滑油的抗磨损添加剂。高分子石油硫醚可以加入润滑油中，改善其工作性能。如一种高分子硫醚，是硫酸水溶液抽提物经减压蒸馏后剩下的部分，其性质如下：

ρ_4^{20}	n_D^{20}	分子量	平均实验式
0.9993	1.5378	260	$C_{16.6}H_{28.2}S_{0.8}O_{0.4}$

以5%的量加入到润滑油中，可以大大改善其润滑性，特别是高温下的抗磨性，甚至比商品添加剂还好。

（3）抗氧化剂。在加氢喷气燃料中，加入硫酸水溶液第一次抽出的硫醚，可大大改善抗氧化性。燃料吸氧速度明显降低，热稳定性得以改善。

（1）贵金属的选择性抽提剂。由于硫醚和贵金属生成给予体——受体型的络合物，可从

贵金属的盐溶液中分离出贵金属。可分离的贵金属有铂、钯、金、银、铱等。

（5）浮选剂，如浮选锌。

第四节 噻 吩

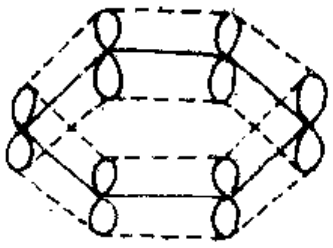
噻吩  又叫硫杂茂。工业上噻吩可以由丁烷与元素硫在气相反应下制备：

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\|\quad\quad|\\CH_3\quad CH_3\end{matrix}+4S\xrightarrow{600-700^{\circ}C}\text{  }+3H_2S$$

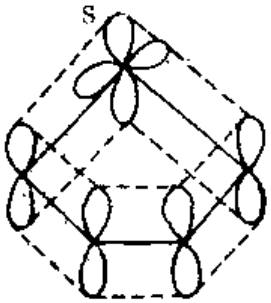
反应时，首先是丁烷脱氢生成丁二烯，接着硫与丁二烯加成得噻吩。在石油热加工过程中，常常是烷烃、烯烃等与硫和硫化氢一起加热，因此热加工中产生噻吩就是很自然的了。很长时间以来，人们都认为原油中不存在噻吩，产品中的噻吩是由于热加工过程产生的，但近年来已从原油中分离出多种噻吩及其衍生物。

上述噻吩的合成仅限于低分子烃，已烷以上则阻碍较大。

噻吩具有和苯环相似的结构，噻吩环上四个碳原子在p轨道上各有一个电子，硫原子在p轨道上有一孤对电子。这六个p轨道相互交盖发生共轭作用，构成一个含有五个原子（四个碳原子一个硫原子）和六个电子的共轭π键电子云。与苯相比，苯的六个碳原子p轨道上各有一个电子，这六个p轨道与苯环平面垂直，相互从侧面交盖，形成多原子大π键。这种连续的封闭共轭体系使苯环、噻吩环具有稳定性。



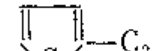
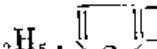
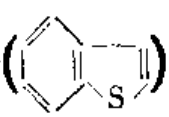
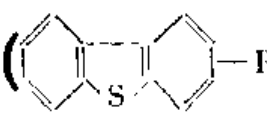
苯的六个原子和六个电子的共轭π键

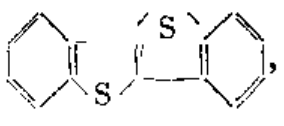


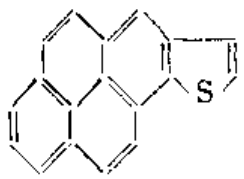
吩噻的五个原子和六个电子的共轭π键

一、噻吩在油品中的形态及分布

噻吩类含硫化合物分布在含硫和高硫原油的全部馏分中。随着油品沸点升高，其中噻吩硫占总硫的百分率也增高。渣油中噻吩硫占总硫的50%以上。

直馏及催化裂化汽油中含有噻吩  ，烷基噻吩如：  ，  。直馏柴油中含有烷基噻吩，苯并噻吩  ，二苯并噻吩  。减压馏分中除上述形态的噻吩外，还含有四环和五环的噻吩如：





催化柴油中噻吩型硫化物合含量比直馏柴油高。

深藏的陆源沉积石油中噻吩平均含量比碳酸盐沉积层要高。苯并噻吩与二苯并噻吩之比随油层年代和埋藏深度有规则的降低。

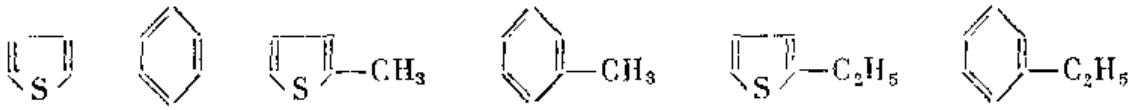
对石油中含硫化合物族组成的研究极少，但用统计方法可知，从轻质烷基石油过渡到重质的烷基石油，趋势是噻吩结构增加，硫醚减少。表3—17是质谱分析数据。

表3—17　苏联石油中噻吩含量

产地	噻吩占总含硫化合物，%	密度，g/cm³	地层温度，℃
苏尔古特	48	0.881	67
萨马特诺尔	52	0.891	65
奥林布尔格	80	0.894	35
乌斯涅	87	0.962	24
牙列格	96	0.959	6～9

二、噻吩类化合物的性质

简单的噻吩是稳定的液体，沸点、气味与苯的衍生物相近：



沸点，℃	84	80.9	113	110.3	132.4	136.2

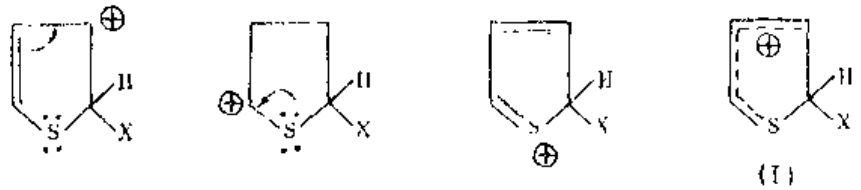
因此，用分馏的方法难于将它们分开。但噻吩的比重（$d_4^{20}=1.0648$）比苯（$d_4^{20}=0.8790$）大得多。

1.与亲电试剂的反应

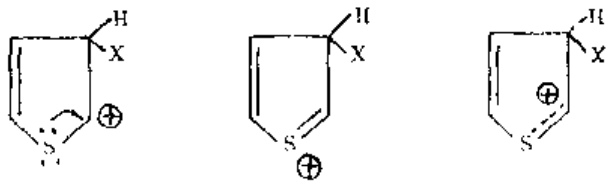
噻吩可以看作是苯环中—CH=CH—环节被一个有未共享电子对的硫原子置换生成的。硫原子上一对电子代替双键上的π电子符合 Hückel 规律（$m=1$，$4m+2=6$），它们也具有一定程度的芳香性。

噻吩容易发生亲电取代反应。由于环上5个原子共有6个π电子，电子云密度比苯环大，因而亲电取代反应的速度比苯快的多。

在亲电取代反应中，取代基进攻α成β位，生成的中间产物分别为：



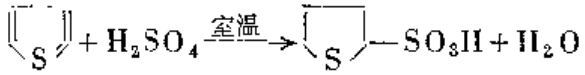
(I)



(II)

在正碳离子（I）中正电荷分布在4个原子组成的共轭π系中，在正碳离子（II）中正电荷分布在两个原子周围。由于电荷的分布更加分散，（I）比（II）更稳定。因此噻吩的

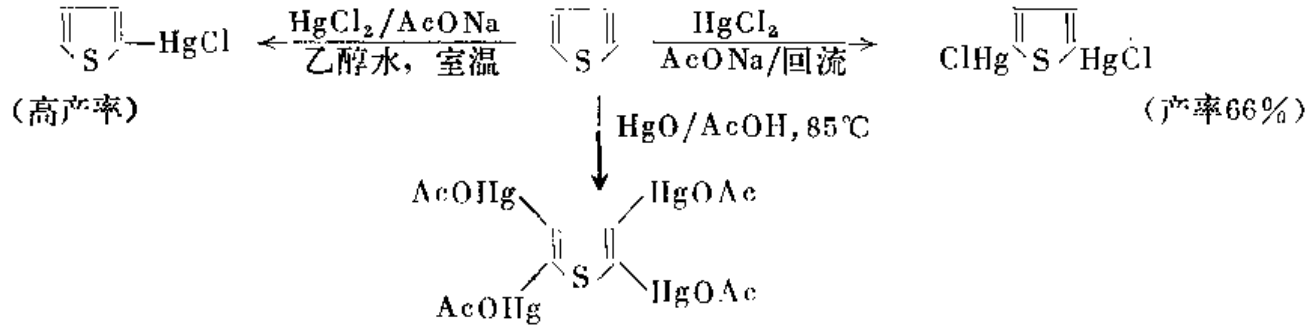
亲电取代反应中主要产物是α异构体。例如磺化反应：



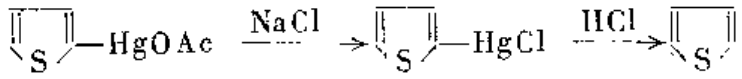
用此法可将粗苯中的噻吩抽提出来。生成的噻吩磺酸溶于硫酸层中。但带有长链烷基的噻吩磺酸仍溶于油层中，因而裂化汽油酸洗时，噻吩型化合物不能全部除去。

(1) 汞化

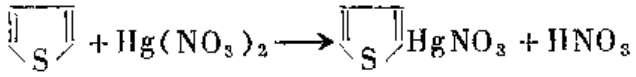
噻吩与$Hg(Ac)_2$和$HgCl_2$等很容易发生汞化反应，$Hg(Ac)_2$比$HgCl_2$活性更大：



噻吩与醋酸汞形成络合物的性质可用来从石油馏分中分离噻吩，络合物分出后，加盐酸即可再生噻吩：

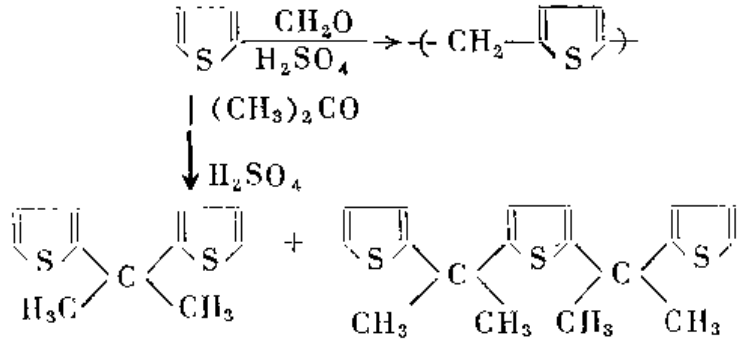


噻吩与$Hg(NO_3)_2$也形成络合物，用碱破坏，噻吩再生。



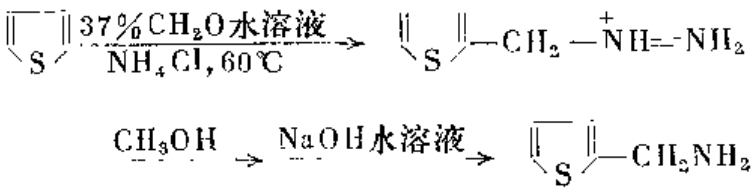
(2) 与醛酮的缩合

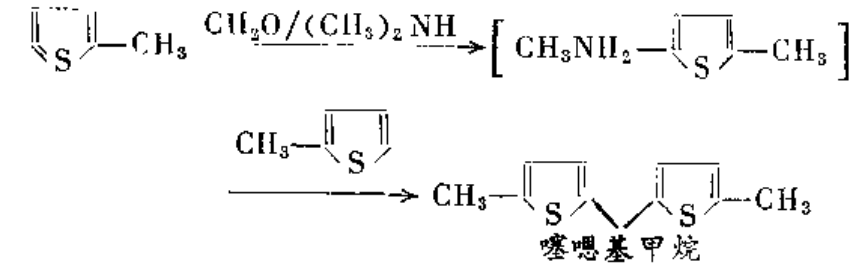
噻吩与甲醛反应得缩合产物，但与酮的反应可以控制，并得两种产物：

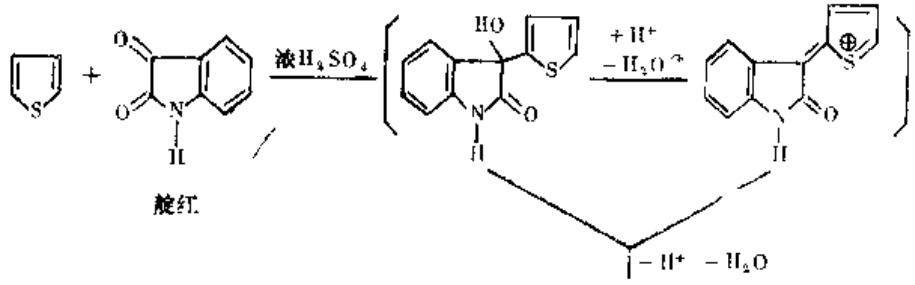


噻吩与吲哚满二酮（或称靛红）在浓硫酸中反应，生成兰色产物，反应灵敏，是噻吩的特性反应：（见下页噻吩与靛红反应式）

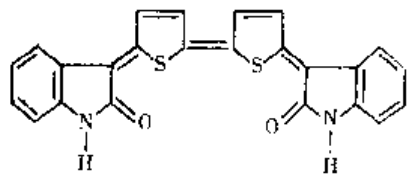
(3) 与铵离子缩合







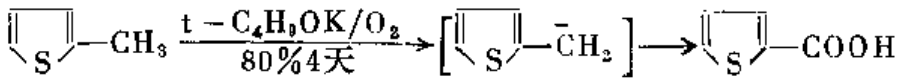
靛红



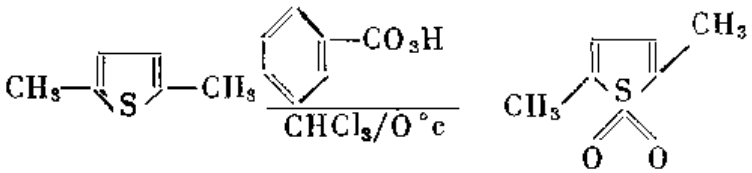
靛吩吟，蓝色

2.与氧化剂的反应

噻吩环本身是比较稳定的，如α-甲基噻吩碱催化的自动氧化时，得到噻吩羧酸：



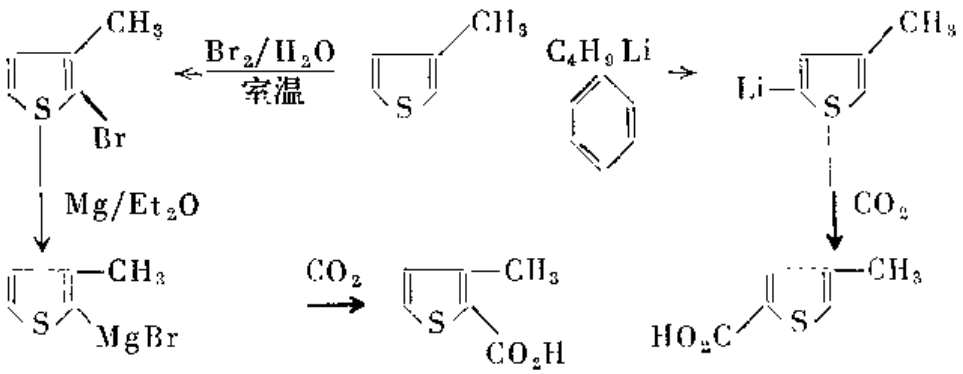
过羧酸（RCO_3H）使硫发生特殊的氧化，取代的噻吩在过羧酸作用下生成高度活性的非芳基砜：



噻吩本身不能氧化成亚砜或砜，而它的加氢产物四氢噻吩却表现出一般硫醚的性质，易于氧化成亚砜或砜。环丁砜是一种重要溶剂。

3.与亲核试剂的反应

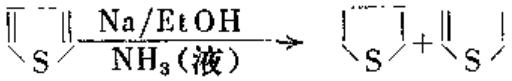
噻吩和烷基噻吩与亲核试剂不发生加成或取代反应，它们仅与最强的碱反应，然后在α位脱去质子：



与丁基锂的反应，生成在合成有用的噻嗯基锂试剂。由于在取代噻吩中，亲电取代位置的决定因素与脱质子位置是大不相同的，因而这两种反应类型同时用于得到异构产物。

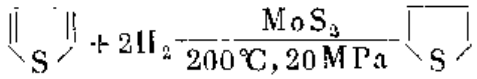
4.与还原剂的反应

噻吩能用Na-液氨-甲醇还原，得到两种二氢噻吩：

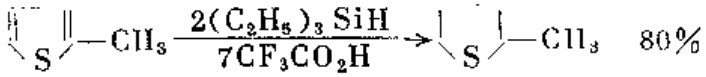


在甲醇中钠还原更慢，且除了上述两种二氢产物，还有丁硫醇生成。

用催化方法完全还原成四氢噻吩比较困难，因为硫化合物会毒害催化剂，但当用大过量的催化剂，或者在很剧烈的条件下，也能得到高产率的四氢噻吩：



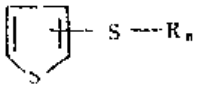
近来发展了一种用三乙基硅烷还原成四氢噻吩：



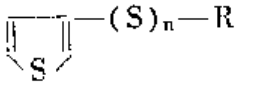
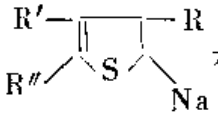
Raney镍能使噻吩还原脱硫，产率高，这是一个合成脂肪族化合物的很有用的途径。例如，在温度低于100℃，由噻吩可以合成烷烃：



噻吩是一种极为有用的化工原料，它可以用作药物、农业试剂等。如除锈剂结构为：



噻吩及其衍生物是有用的燃料和润滑油添加剂。如叔丁基噻吩可降低喷气燃料燃烧室的沉淀，提高火焰稳定性。

 是矿物润滑油抗腐蚀剂，润滑性改善剂。  是润滑油的抗泡沫剂。

噻吩的三聚物、四聚物能溶于润滑油中，它们是优良的抗氧化剂和高分子化合物增塑剂。反应如下：



第四章　石油含硫化合物的分离、分析和鉴定

第一节　石油及其产品中含硫化合物的族组成分析

石油及其产品中的含硫化合物，无论是进行单体含硫化合物的分析，还是进行族组成分析，都只能以柴油、煤油、汽油等轻质石油产品，或石油的轻馏分为对象。对较重馏分，由于其中所含的硫化合物结构复杂，进行分析较为困难。

轻质石油产品中的含硫化合物族组成分析，可以直接取样进行。为了确定原油轻馏分中硫化合物的类型和数量，需要先将原油分馏成沸点均匀（如每隔10℃、20℃或50℃）的馏分。蒸馏时，应在氮气保护下，以免硫化合物氧化。为防止硫化合物的热分解，需进行减压蒸馏。

下面先介绍各族硫化合物的单独分析法，然后再介绍它们的系统分析法。目前所能进行分析的硫化合物包括：硫化氢H_2S、元素硫S、硫醇RSH、硫醚R-S-R′、二硫化物RSSR及残余硫。残余硫是一类结构暂时还不清楚的硫化合物。各类硫化合物的含量均以“硫”计。如硫醇性硫，硫醚性硫等，

一、总硫

对每个馏分或产品都需测定总硫。传统的方法有灯法、管式炉法和氧弹法等。近代方法有微库仑法和荧光X射线法等。在此仅介绍灯法和库仑法。

灯法：在密闭系统中，用70%CO_2和30%O_2的混合气，使油品完全燃烧。燃烧生成的SO_2用H_2O_2溶液吸收，并氧化成硫酸，再用标准NaOH溶液滴定，或者以硫酸钡沉淀进行重量法测定。具体操作见GB380—77，ASTM D1266。

微库仑法：微库仑法测定硫分为氧化法和还原法两种。

氧化法是使油品完全燃烧，硫化合物中的硫氧化成二氧化硫，用碘进行滴定。

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

SO_2进入有过量I_3^-的滴定池，被I_2^0氧化成SO_3。

$$SO_2 + I_3^- + H_2O \longrightarrow SO_3 + 3I^- + 2H^+$$

所消耗的I_3^-，由库仑仪供给一定的电量，使其再生，保持原来的I_3^-浓度。

$$3I^- \longrightarrow I_3^- + 2e^-$$

以消耗的电量，代入法拉第电解定律即可求出含硫量。

还原法是在1150℃的高温下，使油品通过含10%铂的铝催化剂，通入氢气，这时硫化合物中的硫与氢反应生成硫化氢，生成的H_2S用Ag^+进行滴定：

$$2Ag^+ + S^{2-} \longrightarrow Ag_2S$$

消耗的Ag^+又再生：

$$Ag^0 \longrightarrow Ag^+ + e$$

氧化法比还原法简单，具体操作参看ASTM D3120—77，SY2506—83。

二、硫化氢、硫醇和元素硫

一般把这三种硫叫做活性硫。都可以用$AgNO_3$进行电位滴定。因为这三种活性硫在碱性介质中与Ag^+生成不溶性的或极少离解的分子：

$$RSH: \quad RS^- + Ag^+ \longrightarrow RSAg$$

$$S^0: \quad \begin{cases} S^0 + RS^- \longrightarrow RSS^- \\ 2RSS^- + Ag^+ \longrightarrow Ag_2S + R_2S_2 \end{cases}$$

上面三式合并得：$S^0 + 2RS^- + Ag^+ \longrightarrow Ag_2S + RSSR$

在进行实际分析时，有以下几种情况：

(1) 当油品中H_2S、RSH和S^0都存在时，首先用酸性$CdSO_4$或$CdCl_2$除去H_2S，此时：

$$H_2S + CdSO_4 \longrightarrow CdS\downarrow + H_2SO_4$$

将CdS分出，加入过量碘，再用$Na_2S_2O_3$溶液进行反滴定，以算出H_2S含量。

除去了H_2S的样品，再用$AgNO_3$进行电位滴定，将$AgNO_3$溶液的用量和相应的电位读数画成滴定曲线，如图4—1。电位突跃点即为等当点。

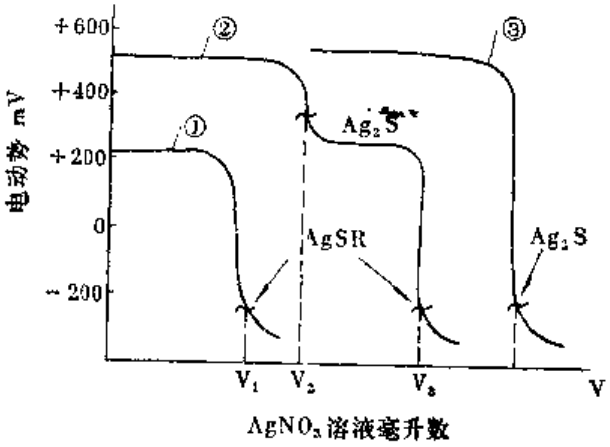


图4—1 电位滴定图例

按下式计算硫醇硫和元素硫

$$S\% = \frac{N \times V \times 3.206}{W}$$

式中 N——$AgNO_3$溶液浓度；

V——等当点时$AgNO_3$溶液的体积，ml；

W——试样重量，g。

图4—1中，曲线①是只有硫醇的情况，曲线②是RSH和S^0并存，且$RSH/S^0 > 1$。曲线上第一个突跃点是元素硫反应的等当点，计算时以V_2代入算式计算元素硫含量；第二个突跃点是硫醇反应的等当点，，以V_3代入算式求出硫醇硫含量。

如果油品中$RSH/S^0 < 1$，滴定曲线上只有一个突跃点，仅反映RSH含量。为了测定元素硫的含量，需在燃料中加入已知量的纯烷基硫醇，如正丁硫醇，正癸硫醇$C_{10}H_{21}SH$，使油中$RSH/S^0 > 1$。再行滴定时，其滴定曲线将是图4—1中②的形状，第一个突跃点是元素硫的等当点。

(2) 若油品中不存在元素硫，也可以事先不除去H_2S，而直接用$AgNO_3$溶液进行电位滴定。此时的滴定曲线如图4—2。

由于H_2S比RSH更易与Ag^+反应，因此第一个突跃点是H_2S的等当点，第二个突跃点是RSH的等当点。计算硫醇硫含量时，公式中的V应为$V_2 - V_1$。

除了电位滴定，对于元素硫还可以根据它能与金属汞生成硫化汞沉淀，进行比色测定。用极谱法能精确地测定元素硫和硫醇。

三、二硫化物

将二硫化物在酸性介质中（如CH_3COOH），用锌粉还原成硫醇（硫化氢），再用电位滴定法测定生成的硫醇。

$$Zn + 2H(C_2H_3O_2) \longrightarrow H_2 + Zn(C_2H_3O_2)_2$$

$$RSSR + H_2 \longrightarrow 2RSH$$

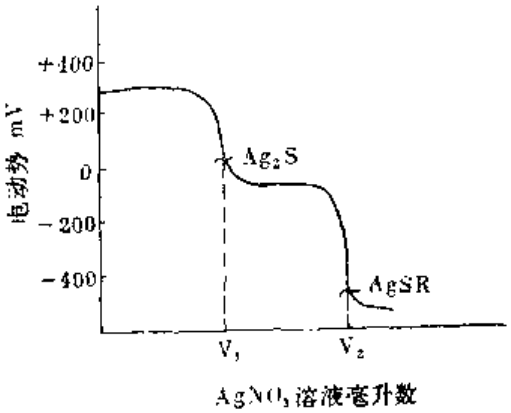


图4—2 滴定曲线图例

如果油品中存在H_2S和S^0，应事先将它们除去。除去元素硫的办法是用金属汞与S反应，生成的HgS沉淀可过滤除去。这个方法是目前最常用的，但它不能直接测定样品中的二硫化物。1986年舍马珂夫（Шмаков）等研究用负离子解离俘获电子质谱（Масс-спектры отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов）直接测定样品中的二硫化物含量，得到较为满意的结果。

四、硫醚

测定硫醚的方法有多种，但都不是十分满意的，现介绍几种常用的方法。

1.用KIO_3进行电位滴定。原理是KIO_3可将硫醚氧化或亚砜：

$$2R_2S + KIO_3 + 2HCl \longrightarrow 2R_2SO + KCl + ICl + H_2O$$

硫醚硫按下式计算：

$$S\% = \frac{NV \times 1.6}{W}$$

式中 N——KIO_3浓度；

V——滴定终点时消耗的KIO_3体积，ml；

W——试样重量，g。

由于硫醇能被KIO_3氧化成二硫化物，因此或者是预先用$AgNO_3$洗去RSH，或者在计算时减去$\frac{1}{2}S_{RSH}$。

$$2RSH + KIO_3 \longrightarrow RSSR + KCl + ICl + H_2O$$

2.碘量法。溴酸钾与溴化钾在盐酸作用下，反应产生溴，溴将硫醚氧化成亚砜：

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl \longrightarrow 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

$$RSR + Br_2 + H_2O \longrightarrow R_2SO + 2HBr$$

可以用标准溴酸钾溶液直接滴定含有溴化钾试样的酸性溶液，待出现溴的棕黄色时为终点。对于反应较慢的试样，可加入过量的氧化剂，待反应完毕后，加入碘化钾。剩余的溴与碘化钾反应，生成的碘以标准硫代硫酸钠溶液回滴：

$$Br_2 + 2KI \longrightarrow 2KBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_4$$

平行进行空白滴定，由空白试样滴定的差值可计算试样中硫醚含量。

因为RSSR也能与Br_2反应生成磺酰溴：

$$RSSR + 5Br_2 + 4H_2O \longrightarrow 2RSO_2Br + 8HBr$$

因此应将RSSR还原为RSH，除去后，再按本法进行。

由于噻吩在此条件下不能被氧化，多环芳基硫醚氧化较慢，因此，测出的硫醚主要是烷基硫醚、环硫醚和部分芳基硫醚。

3.用形成络合物的方法。烷基硫醚和环硫醚能与硝酸亚汞$HgNO_3$形成络合物：

$$R_2S + HgNO_3 \longrightarrow R_2S \cdot HgNO_3$$

将络合物分离出来，测定络合物分出前后的总硫，其差值即为烷基、环烷硫醚。

芳基硫醚和噻吩能与$Hg(NO_3)_2$生成络合物而除去，络合物分出后用碱破坏即可回收硫醚。

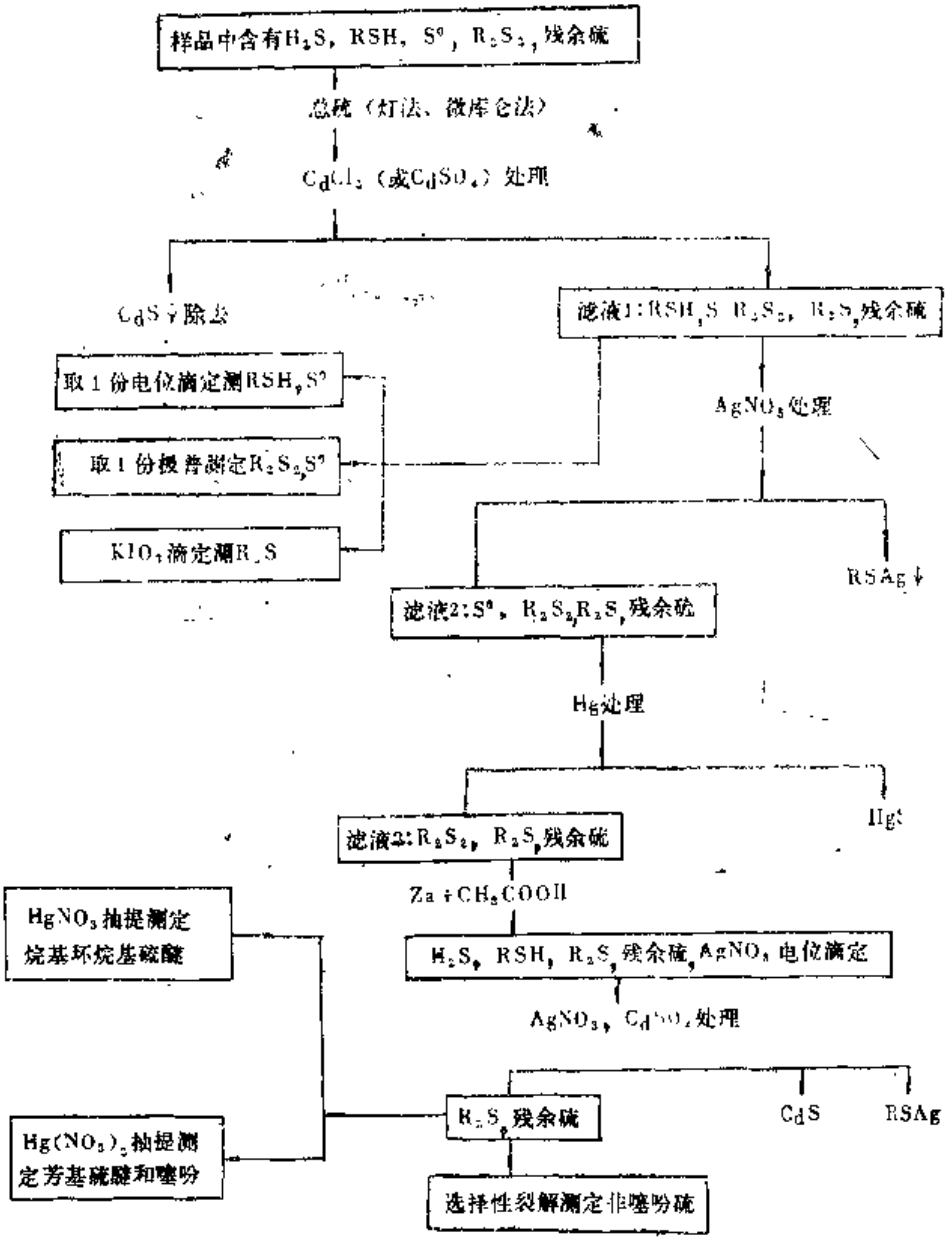
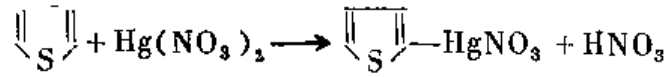


图4—3 含硫化合物族组成分析



美国石油学会第48#研究课题就是用这种方法测定硫醚。

4.紫外吸收光谱，可测定烷基硫醚和环硫醚。

5.选择性裂解。500℃时在 Al_2O_3 催化剂上，硫醚可以裂解成硫醇和硫化氢，从测定裂解后硫醇、硫化氢量计算出硫醚量。噻吩在此条件下不变化。因此用此法可测出非噻吩硫。

五、含硫化合物族组成的研究方法

最早的对石油馏分中含硫化合物的系统分析方法，是用不同试剂选择性地与某种含硫化合物作用后，用灯法测定其作用前后的含硫量，所得差值，即为各种含硫化合物的量。可以看出这种方法，一是费时间，二是准确度较差，且只适于汽油馏分。图4—3是一种适用于汽油、煤油、轻柴油馏分的含硫化合物系统分析方法。

在进行含硫化合物族组成定量分析前，应对硫醇，硫化氢和元素硫进行定性分析，确定其是否存在，然后可按图4—3，选择合适的方法进行系统分析。

第二节　石油中含硫化合物的分离方法

分离和鉴定石油中天然存在的含硫化合物，以便从石油馏分中除去含硫化合物并加以利用，不仅对于应用化学家、石油炼制工程师是有意义的，而且对理论化学家和地质学家在研究石油成因方面也具有重要的价值。

分离方法包括物理方法和化学方法。

一、物理方法

物理分离方法包括蒸馏、吸附、热扩散等。选择分离方法的主要原则是，在分离的过程中必须保持油品中硫化合物的结构形式不发生变化、也就是说不能有分解发生。这样才能准确鉴定出油中含硫化合物的真实组成。

1.等温蒸馏

通常蒸馏是分离的第一步骤。在蒸馏时，石油组分的分解程度主要受温度及加热时间的影响，当然也受催化剂的影响。为保证不破坏硫化合物的结构，可采用等温蒸馏和分子蒸馏。

等温蒸馏就是在恒定温度下的蒸馏，等温蒸馏柱的示意图见图4—4。它是由一根内径为75mm，长1200mm的玻璃管制成。里面装有一个用蒸汽加热的转鼓。原油用泵从上面喷入，沿着已被加热到预定温度的转鼓向下流动，并在转鼓表面上形成一均匀的薄膜。惰性气体(图中是氮气)自下而上吹入，与原油逆向流动。柱内压力控制在 133.3Pa。蒸发的组分随惰性气体带出，经过一套冷却系统，收集在收集器中。未蒸发的残油从柱的底部流出。残油还可以另行等温蒸馏。蒸馏的温度根据原油中硫化合物的热稳定性试验确定。只要将温度控制在硫化合物分解温度以下，就能保证在蒸馏过程中没有硫化合物的结构破坏和改变。

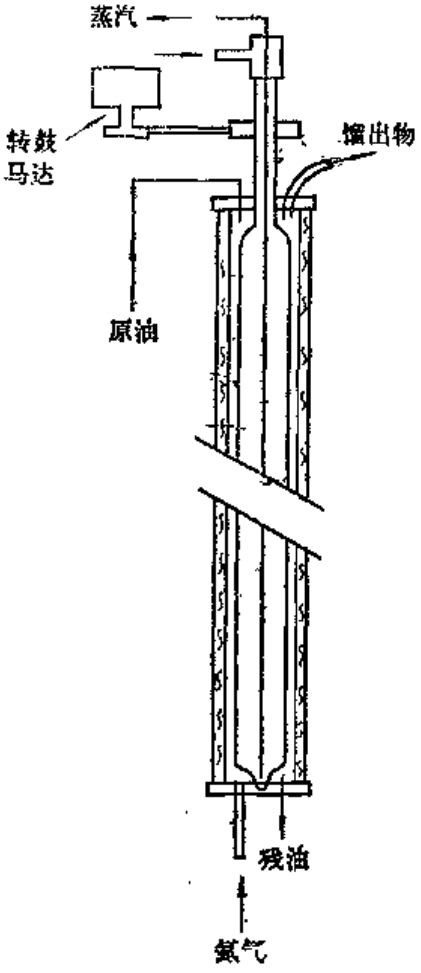


图4—1　连续等温蒸馏装置

2.分子蒸馏

在等温蒸馏后剩下的残渣油是重质油，即便是高真空下蒸馏也可能有分解，这时必须用分子蒸馏的方法。

当液体的分子从液面上在低于沸点的温度及残压在0.13及0.013Pa以下的条件下自由蒸发，同时蒸发表面与冷凝面间的距离小于该物质的分子自由行程时的过程称为分子蒸馏。这时分子以很大的速度自液面蒸发，并迅速冷凝而导出，分解的可能性大为减少。

所谓分子的自由行程，是从理论上计算得到的一段距离，在这个距离内，分子在前进中不会遇到其它的分子，计算的公式如下：

$$\lambda = \frac{1}{2N\pi\sigma^2(1+C/T)}$$

式中 λ——分子的自由行程，cm；

N——气体的分子浓度；

σ——分子的直径；

C——与气体性质有关的常数；

T——绝对温度，K。

空气在20℃时因压力不同的自由行程如下：

压力 (Pa)	133	13.3	0.133	1.33×10^{-3}
自由行程	0.47mm	0.5m	47cm	47m

根据朗格茂公式，分子蒸馏时的蒸发速度用下式表示：

$$V = \frac{P}{\sqrt{2\pi RMT}}$$

当温度相同时，两物质的蒸汽压P_1及P_2相同，只要分子量M_1及M_2不同，就可以分开，这是与普通蒸馏不同的。在分子蒸馏时，液体没有沸腾，故没有自然的搅拌作用。这样，在液气的表面，由于蒸发的关系，轻组分逐渐减少，而液体内部的分子扩散速度远远小于蒸发的速度，因此分离作用与普通蒸馏比较起来要差得多。

图4—5是一种用于高沸粗汽油的分子蒸馏釜——强化分子蒸馏釜。完全是玻璃和不锈钢结构，刷子是用不锈钢毛制成的，沿空气冷却轴成螺旋形排列，轴的转速约400r/min，操作时，蒸气从釜中上升，在刷子上部分冷凝，由于离心力而抛到柱壁上。刷子不断刷洗柱壁，以保持回流旋涡般的返回到釜底，液气接触由于刷子钢丝的运动而得到加强。冷凝段中有一四叶片的桨，将蒸气推向空气冷却壁，蒸气冷凝并收集在环形沟中，此沟同馏出物柱塞连在一起，产物从此处放出。

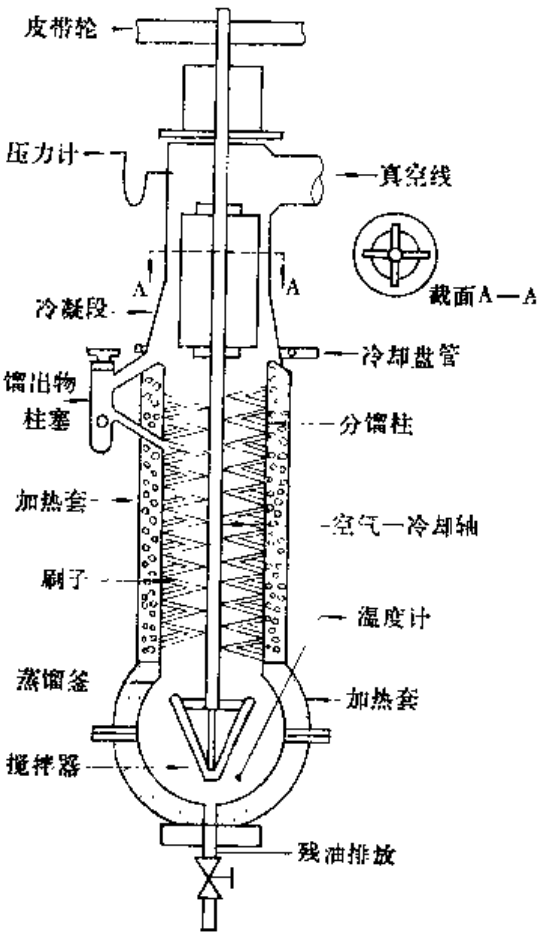


图4—5 强化分子蒸馏釜

分子蒸馏有以下几个特点：①真空管线及导出管等的直径应相当粗大，以免压力损失；②应保证在加热的表面上能生成均匀的液体蒸发薄膜；③蒸发面与冷凝面的距离应小于分子的自由行程，冷凝面的温度至少比蒸发面低50～100℃；④蒸馏物质必须预先脱气，以保证必要的高真空度。

在等温蒸馏和分子蒸馏中，可根据需要按一定沸点范围收集馏分，并绘制出蒸馏曲线（如图4—6）。

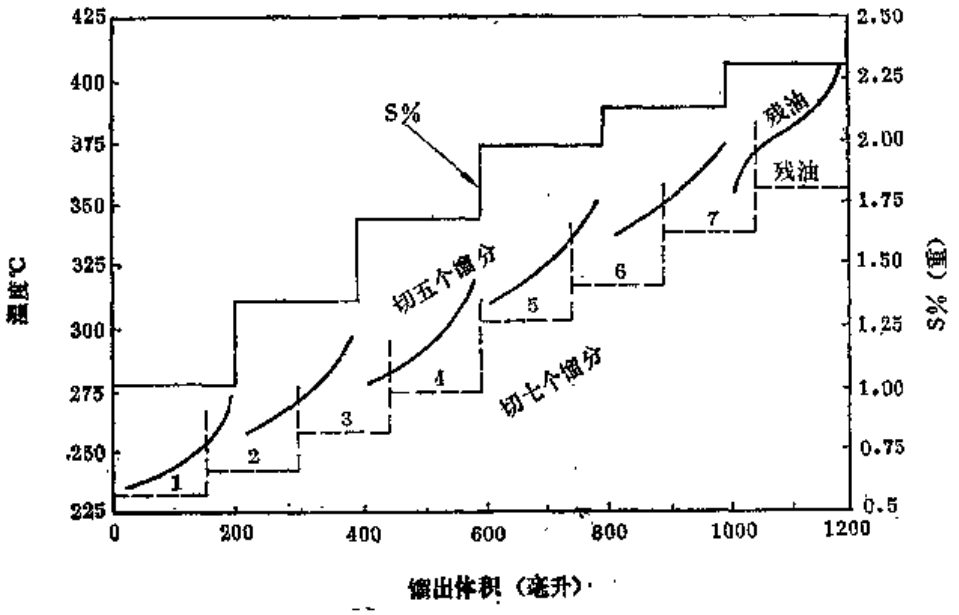


图4—6　威逊原油225°—400℃馏分蒸馏曲线

3.液体色谱法

分析和鉴定石油及其产品中单体非烃化合物的主要障碍是化合物的量太小。虽然不断改进了鉴定技术，如使用质谱、红外光谱、核磁共振波谱及微量加氢等新技术，仍然需要含适量的非烃化合物的浓缩馏分。也就是必须按其分子的大小或结构类型进行必要的分离，使每个浓缩组分中所包含的成分尽可能的简单，化合物的数目尽可能少一些，结构尽可能相似。液体色谱法是实现这种分离的最重要手段。液体色谱法是指流动相为液体的色谱技术。常用的是众所周知的经典液体色谱。近年来，在经典液体色谱基础上，引入了气相色谱法的理论，在技术上采用了高压泵、高效固定相和高灵敏度检测器。这种柱色谱技术叫做高效液体色谱（HPLC）。

高效液体色谱的分离原理与经典的大型液体色谱没有本质的区别。它的最大特点是速度快，经典液体色谱的冲洗速度大约在0.001～0.01cm/s数量级，而HPLC的速度为1cm/s，要快100—1000倍。HPLC灵敏度高，如所采用的紫外检测器的最小检测量可达纳克(10^{-9}g)数量级。荧光检测器的灵敏度可达10^{-11}g。HPLC所需样品量很少，一般只需微克数量级，并可用适当的鉴定器连续鉴定记录，实现了操作自动化。

与气相色谱相比，高效液体色谱不受试样沸点、热稳定性、分子量大小的限制，只要求试样能制成液体，不需要气化就能用HPLC进行分离分析。而且分离效能极高，柱效可达每米5000个塔板。

根据分离机制不同，液相色谱法有以下几种类型：液-液色谱法、液-固吸附色谱法，离子交换色谱法和凝胶渗透色谱等。这几种色谱分离方法，除液-液分配色谱外，其它几种在非烃化合物的分离中，应用都很广泛。当然主要是采用经典液体色谱，高效液体色谱用得还不普遍。各种液体色谱的分离机制和技术在有关的专著中有详细论述，这里只对其基本原理作简单介绍，主要讨论在分离含硫化合物及其它非烃化合物中的应用。

(1) 液-固吸附色谱法（LSC）

LSC的流动相为液体，固定相为吸附剂。它是据根物质吸附作用不同来进行分离的。其作用机制是溶质分子（X）和溶剂分子（S）在吸附剂活性表面的竞争吸附，可用下式表示：

$$X_m + nS_a \rightleftharpoons X_a + nS_m$$

式中X_m和X_a分别表示在流动相中和吸附剂上被吸附的溶质分子，S_m和S_a分别表示在流动相中和吸附剂上被吸附的溶剂分子。这种竞争吸附达到平衡时，可用下式表示：

$$K = \frac{[X_a][S_m]^n}{[X_m][S_a]^n}$$

式中K为吸附平衡系数，简称吸附系数。上式表明，如果溶剂分子的吸附性更强则被吸附的溶质分子将相应地减少。显然，吸附系数大的组分，吸附剂对它的吸附力强，保留值就大。各种分子在吸附剂表面的吸附竞争能力决定于分子中的官能团的极性和数目。官能团的极性愈强、数目愈多，与吸附剂的亲合力愈大。这就意味着LSC对同系物的选择性很小，但对不同类型的化合物以及结构不同的化合物具有明显的选择性。

液-固吸附色谱常用的吸附剂有硅胶、氧化铝（或称铝胶）、分子筛、活性炭、聚酰胺等。在分离非烃化合物中，用得最多的是硅胶和氧化铝。硅胶的孔径一般为2～150nm，氧化铝表面酸性为pH＝2.5—10.5。它们对非烃化合物有很好的吸附性，能够根据分子的极性、酸碱性或分子平均芳香性，按族组成进行分离。

硅胶和铝胶的表面性质是有区别的，因此硅胶色谱柱和铝胶色谱柱上化合物类型的分布是不完全相同的。虽然它们都能吸附从芳烃到各种极性不同的非烃化合物，但与铝胶相比，硅胶对酸性化合物如酚、咔唑等吸附能力较弱。另外，由于硅胶和铝胶的表面极性太大，虽然可用不同极性的洗脱剂，但对一些复杂组分按族组成分离仍有困难。因而有用石墨、炭黑改性，或辅以活性炭吸附色谱分离。活性炭上的吸附规则和铝胶、硅胶这两种极性吸附剂是完全不同的，极性化合物在活性炭上不是优先被吸附的，因此活性炭用来进一步分离经铝胶或硅胶分离后的馏分。例如脂肪族和芳香族非烃化合物——硫醚、酮、酯等，在硅胶或铝胶色谱馏分中是处于同一馏分，用活性炭色谱可将其分成脂肪族衍生物和芳香族衍生物。又如，硅胶或铝胶对某些吸附能力很强的苯并系列的化合物，如酚与萘酚，吡啶和喹啉难于分开，而活性炭色谱则能将这类混合物按芳环数分开。

除吸附剂外，溶剂的选择也是十分重要的，溶剂选用适当，在一定的时间内可以得到理想的分离。在选用溶剂时，溶剂的极性显然是重要的依据。溶剂的极性决定了溶剂的冲洗强度。表4—1是液体色谱中常用的溶剂的冲洗强度ε^0指标，称为溶剂的洗脱顺序。

表4—1　溶剂对氧化铝吸附剂的洗脱顺序

溶　　剂	ε^0	20℃粘度×10³，Pa·s	折　光　率
正戊烷	0.00	0.23	1.385
异辛烷	0.01	—	1.404
石油醚（30～60℃）	0.01	0.30	—
环己烷	0.04	1.00	1.427
二硫化碳	0.15	0.37	1.626
四氯化碳	0.18	0.97	1.466
甲苯	0.29	0.59	1.496
苯	0.32	0.65	1.503
三氯甲烷	0.40	0.57	1.443
二氯甲烷	0.42	0.44	1.424
四氢呋喃（THF）	0.45	—	1.408
二氯乙烷	0.49	0.79	1.445
丙酮	0.56	0.32	1.359
二噁烷	0.56	0.54	1.422
乙腈	0.65	0.37	1.344
正丙醇、异丙醇	0.82	2.30	1.380
乙醇	0.88	1.20	1.361
甲醇	0.95	0.60	1.329
水	大	1.00	1.333
醋酸	很大	1.26	1.372

表1—1中溶剂对硅胶的洗脱顺序基本相同，但ε^0值稍有差别，可用下式计算：

$$\varepsilon^0(SiO_2)=0.77\varepsilon^0(Al_2O_3)$$

为了获得合适的冲洗强度，多采用二元或多元组合的混合溶剂，混合溶剂的冲洗强度一般可近似地按单个溶剂的冲洗强度具有可加性来计算其加权平均值。采用的溶剂根据所起的作用，分为底剂和洗脱剂两种。底剂决定基本的色谱分离情况，一般用低极性溶剂如正己烷、环己烷、苯等；洗脱剂则起调节试样组分的滞留并对某几个组分具有选择性的分离作用。一般选用极性较强的针对性溶剂如醚、酯、酮、醇和酸等。因此底剂和洗脱剂的组合选择直接影响分离效率。例如用铝胶吸附色谱分离非烃化合物时，可采用以下几组溶剂顺序冲洗：正戊烷，9%苯-正戊烷，41%苯-正戊烷，70%苯-正戊烷，7%乙腈-苯，50%甲醇-苯等等。

液-固色谱用于各种含硫化合物的分离时，吸附剂用得最多的是硅胶和氧化铝，它们对含硫化合物都有较强的吸附性。化合物的吸附性能用吸附强度指标ε_1来表示。表4—2是一些含硫化合物及芳烃在3.8%H_2O—Al_2O_3上的ε_1值。

从表4—2中ε_1值可见，各类硫化物的ε_1有较大差别，因而可按类型分开。但某些硫化合物在Al_2O_3上的吸附能力和某些芳烃相近，因而在Al_2O_3或硅胶吸附剂柱上，难于将它们

分开。为了提高吸附剂对含硫化合物的选择性，需对吸附剂进行合适的处理，如在硅胶表面载Ni-NiO，提高氧化铝焙烧温度至625—700℃，都可提高从芳烃中除去硫化物的选择性（表4—3）。

表4—2 含硫化合物的吸附性指数

($3.8\%H_2O-Al_2O_3$)

化合物类型	母体化合物	S^0	A_{s_1}	ϵ_1	pK_a（酸）	pK_a（碱）
噻吩	噻吩	1.98	5.0	−0.17		
噻吩衍生物	苯并噻吩	3.03	7.0	0.04		
噻吩衍生物	二苯并噻吩	4.20	9.0	0.15		
噻吩衍生物	萘并噻吩	5.3	11.0	0.22		
脂肪族硫醚	二甲硫醚	2.69	4.2	−0.03		
芳香族硫醚（直接相连）	$\phi-S-CH_3$	3.2	8.5	0.04		
芳香族硫醚（直接相连）	$\phi\phi-S-CH_3$	4.4	10.5	0.15		
芳香族硫醚（直接相连）	$\phi\phi\phi-S-CH_3$	5.7	12.5	0.20		
芳香族硫醚（不直接相连）	$\phi-CH_2-S-CH_3$	3.8	9.5	0.10		
芳香族硫醚（不直接相连）	$\phi-(CH_2)_{10}-S-CH_3$	4.4	17.5	0.07		
芳香族硫醚（不直接相连）	$\phi\phi-CH_2-S-CH_3$	4.4	11.5	0.14		
脂肪族二硫醚（直接相连）	二甲基二硫醚	2.7	6.6	−0.02		
脂肪族二硫醚(不直接相连)	$CH_3-S-CH_2-S-CH_3$	4.0	6.0	0.20		
脂肪族二硫醚(不直接相连)	$CH_3-S-(CH_2)_{10}-S-CH_3$	5.0	15.0	0.15		
脂肪族硫醇	甲基硫醇	2.8	3.1	0.00	10.5	
芳香族硫醇	苯硫酚	8.7	6.0	0.98	6.5	
脂肪族亚砜	二甲基亚砜	6.7	4.3	0.90		1.4
芳香族亚砜	$\phi-SO-CH_3$	5.9	8.0	0.39		
单环芳烃	苯	1.86	6.0	−0.16		
二环芳烃	萘	3.10	8.0	0.04		
二环芳烃	联苯	3.41	9.7	0.06		
二环芳烃	$\phi-CH_2-\phi$	3.2	11.0	0.06		

注：S^0—样品吸附能；A_s—样品分子横截面积；ϕ—苯环；$\phi\phi$—萘环；$\phi\phi\phi$—蒽或菲环；

硅胶分离饱和烃与芳香烃比H-41铝胶有效，而H-41铝胶更适合分离硫化物。

H-41铝胶是合成产品，在制备时加了一些二氧化硅。美国API—48号研究课题即是用H-41铝胶来分离芳烃和硫化物。铝胶粒度为80—200目，活化温度400—500℃。时间16小时，对于硫化合物在铝胶上的氧化情况也进行了研究，如7.3克2-丙基硫醇室温下在360克铝胶上吸附50小时，只有7%氧化成二硫化物，说明铝胶基本上是惰性的。

用H-41铝胶还可以分离苯和噻吩。这两个化合物沸点和分子量相近，在硅胶和其它牌号的铝胶上吸附强度也相近，无法分开，而用H-41铝胶却能很好的分离。如10ml噻吩、10ml苯和30ml戊烷一齐进入装填有H-41铝胶的柱子（柱子长径比为1000:1），然后用

表4—3 吸附剂对除去硫化物的选择性

吸附剂	表面积，m^2/g	从油中除去硫化物，%（重量）
II-41铝胶（700℃焙烧24小时）	271	93
H-41铝胶（625℃焙烧24小时）	282	85
H-4铝胶（未焙烧）	314	54
硅胶		35
硅胶（载Ni—NiO）		75

400ml 戊烷冲洗，再用乙醇冲洗，当把85%的苯冲洗出来时，仅有 0.5% 的噻吩冲出来，参看图4—7。

对低沸点馏分，常用烃（异戊烷、正戊烷）作冲洗剂，直到洗提液接近纯溶剂的折光率，再用乙醇作脱吸剂。柱子做成夹套，用冰水冷却以减少损失。若所得含硫化合物有太多的芳烃杂质，应重复进行色谱分离操作。

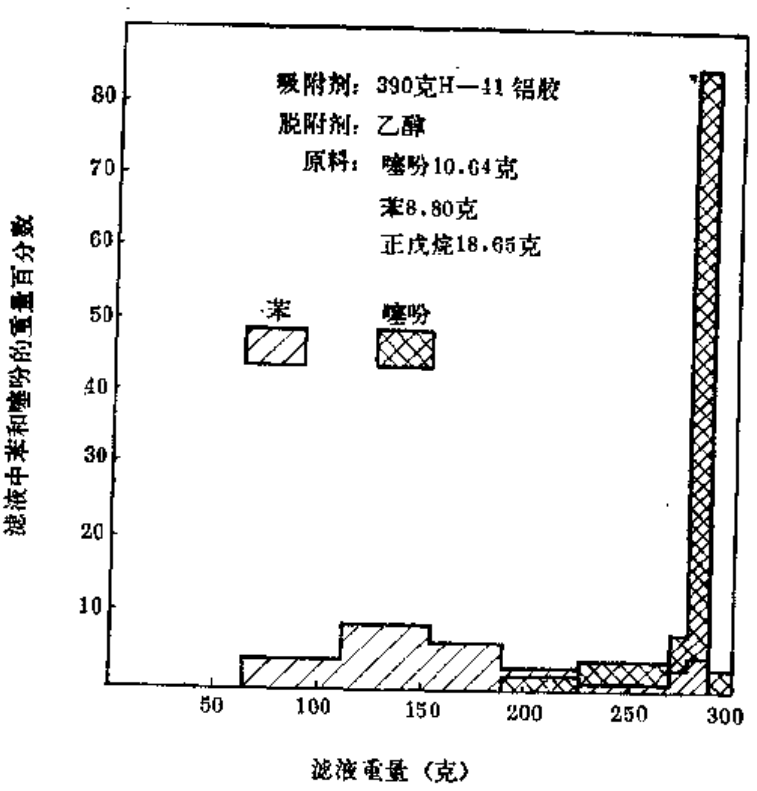


图4—7 用铝胶吸附剂分离苯和噻吩

由于含硫化合物具有中等程度的极性，因此利用液-固吸附色谱可以将其同油品中的烷烃和环烷烃分离，当选择合适的吸附剂、吸附柱冲洗剂时，甚至也能完全和芳烃分离，得到完全不含芳烃的硫化合物浓缩物馏分。

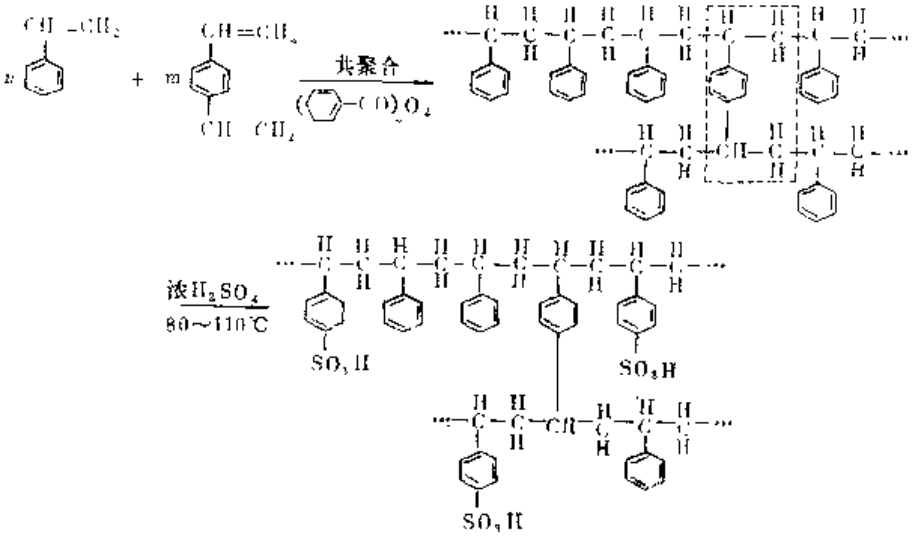
（2）离子交换色谱法

离子交换色谱是基于离子交换树脂上可电离的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子进行可逆交换，依据这些离子对交换剂具有不同的亲和力而将它们分离。

离子交换树脂是具有酸性或碱性的活性基团和能起渗透作用的多孔性网状骨架结构的高聚物组成。它在水、酸和碱中不溶解，与许多有机溶剂、氧化剂和其它化学试剂基本上不发生任何作用，并有良好热稳定性和机械强度。例如应用较广的聚苯乙烯磺酸型离子交换树脂，其合成方法及结构式见下页。

用作离子交换树脂的高聚物应具有一定的交联。交联太小时，结构不稳定，交换反应选择性低，体积大和体积小的离子都容易进入树脂；交联太多，又会降低交换能力。苯乙烯型离子交换树脂中的二乙烯苯起交联作用，称做交联剂，可以调节它的用量以控制交联程度。生产中二乙烯苯的用量一般大约为苯乙烯的7—8%。

离子交换树脂交换能力的大小用交换容量表示。交换容量是指每千克干燥树脂能交换离子的毫克当量或微克当量。



按离子交换树脂中活性基团的性质，离子交换树脂可分为两大类，阳离子交换树脂和阴离子交换树脂（表4—4）。任何离子交换树脂都是由固定电荷的不能移动的基团及与之相平

表4—4 离子交换树脂的种类

类型	牌号	性质	活性基团	干容量，毫克当量/克	原离子形式
阳离子	D201	强酸	$-SO_3H$	≥4.0	Na^+
		中间	$-PO(OH)_2$	≥6.0	$H^+[Na^+]$
	D151	弱酸	$-COOH$(丙烯酸系)	≥8.0	H^+
阴离子	D296	强碱	$-N^+(CH_3)_3$	≥3.6	Cl^-
	D301	中间	$-N(CH_3)_2$	≥4.0	Cl^-
	D390	弱碱	$-NH_2$	≥4.5	Cl^-

注：表中除特指外，全为苯乙烯系，南开大学化工厂生产。

衡的带有相反电荷的可移动的反离子组成，这些反离子可与外界移动相中的离子相互交换。美国阿伯里斯持—A29（Ambenlyst—A29）是强碱性阴离子树脂，阿伯里斯持—A15为强酸性阳离子树脂。

凡是在溶剂中能够电离的物质，通常都可以用离子交换色谱来进行分离。被分析物质电离后产生的离子与树脂上带相同电荷的离子（反离子）进行交换而达到平衡，其过程可用下式表示：

阳离子交换：

$$\underset{\text{溶剂中}}{M^+} + (H^+{}^-SO_3\text{—树脂}) \rightleftharpoons (M^+{}^-SO_3\text{—树脂}) + \underset{\text{溶剂中}}{H^+}$$

阴离子交换：

$$\underset{\text{溶剂中}}{X^-} + (Cl^-{}^+R_3N\text{—树脂}) \rightleftharpoons (X^-{}^+R_3N\text{—树脂}) + \underset{\text{溶剂中}}{Cl^-}$$

以阴离子交换为例，交换达到平衡后，服从于下式：

$$K=\frac{[-NR_3^+X^-][Cl^-]}{[-NR_3^+Cl^-][X^-]}$$

分配系数K值愈大，表示溶剂的离子与离子交换剂的相互作用愈强，在柱中的保留时间也愈长。

离子交换色谱法的突出优点是各种类型离子的分配系数K值相差很大（相差几个数量级），这对分离不同类型的化合物是很有利的。但K值太大时流出速度又太慢。为加快分析速度，须选用合适的溶剂，或者用梯度冲洗以减少某些溶质的K值；也可以用增加移动相中无机离子浓度（如用CO_2饱和的甲醇，其冲洗能力比甲醇大得多）和改变冲洗剂pH值的办法，使已结合的溶质易于从树脂上冲洗下来。

离子交换色谱法在分离非烃化合物方面有广泛的应用。离子交换色谱最有实际意义的是使用非水洗提剂，消除了溶解度障碍，排除了形成的盐水解的可能性。离子交换树脂的众多品种有可能实现各种物质的分析，因此它有可能取代酸碱萃取分离方法。实验室研究中常用阴离子交换树脂分离石油馏分及渣油中的酸性含氧含氮化合物，用阳离子交换树脂分离碱性含氮化合物。直接用于分离含硫化合物很少见，但在分出的酸性组分和碱性组分中，往往能发现硫化合物的存在，它们或者是分子中仅含硫的化合物，也可能是分子中同时含有氮和硫或氧和硫的化合物。

(3) 空间排阻色谱

空间排阻色谱法也叫凝胶渗析色谱法（GPC），它是以凝胶（如聚乙烯苯凝胶）作为固定相，液体作为流动相。它的分离原理与其它色谱法不同，它的作用与分子筛类似，但凝胶的孔径比分子筛要大得多，一般为几十至几百纳米。当色谱柱中填充以具有一定大小孔穴的凝胶，试样进入色谱柱后，随流动相在凝胶外部间隙以及凝胶孔穴旁流过，大于微孔的分子不能渗透到凝胶孔隙里去而受到排阻，此时分配系数$K=0$，因而较早地被冲洗出来。凡小于微孔的分子都可渗透到微孔里去，此时$K=1$，最后被冲洗出来。介于上面两种分子间的中等大小的分子产生部分渗透作用，则根据他们对有效孔径所需的溶剂不同被洗脱下来。可见，在空间排阻色谱中，试样组分基本上是按分子大小受到不同排阻而先后由柱中流出，从而实现分离的。对同系物来说，洗脱体积是分子量的函数。洗脱次序将由分子量大小来决定，分子量大的先流出色谱柱，分子量小的后流出。

凝胶渗析色谱法在分离非烃化合物中，总是与其它分离技术相配合的，而且多用于重质非烃的分离。

(4) 配位色谱法 (Coordinate Chromatograph)

配位色谱法的固定相是用金属离子改性的吸附剂，吸附剂表面上的金属离子与移动相中的溶质形成络合物，因而实现分离。用于分离非烃化合物的配位色谱的吸附剂上，一般采用Ag^+、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Ni^+、Fe^{3+}等离子。例如用于分离中性含氮化合物的是$FeCl_3\cdot 6H_2O$配位色谱。配位色谱有可能分离物理-化学性质相近的组分，也包括几何异构体，甚至光学异构体。

4. 气-液色谱

气-液色谱是分离和鉴定含硫化合物的有力工具，其分离功能是其它分离手段无法比拟的。

近20年来，用气-液色谱分离和鉴定含硫化合物的研究发展很快，文献中发表了不少各种含硫化合物的保留时间、保留指数等数据。但是由于制备纯硫化合物的困难以及各实验室

设备条件不可能完全一致，难以利用文献中的保留时间、保留指数的数据。因而气-液色谱用于鉴定单体含硫化合物并不令人满意，而是主要利用其分离的高效能，将分离的化合物收集起来，再用质谱、红外光谱、微量加氢、微库仑、核磁共振等手段进行鉴定。

通常是用经其它分离手段制得的含硫化合物的浓缩物，在气-液色谱柱中进行分离，往往是一次色谱分离并不能满意，这时可以收集未分离清楚的部分再用极性不同的色谱柱进行第二次、第三次分离，直至将浓缩物馏分分离成单体含硫化合物。图4—8是美国威逊石油

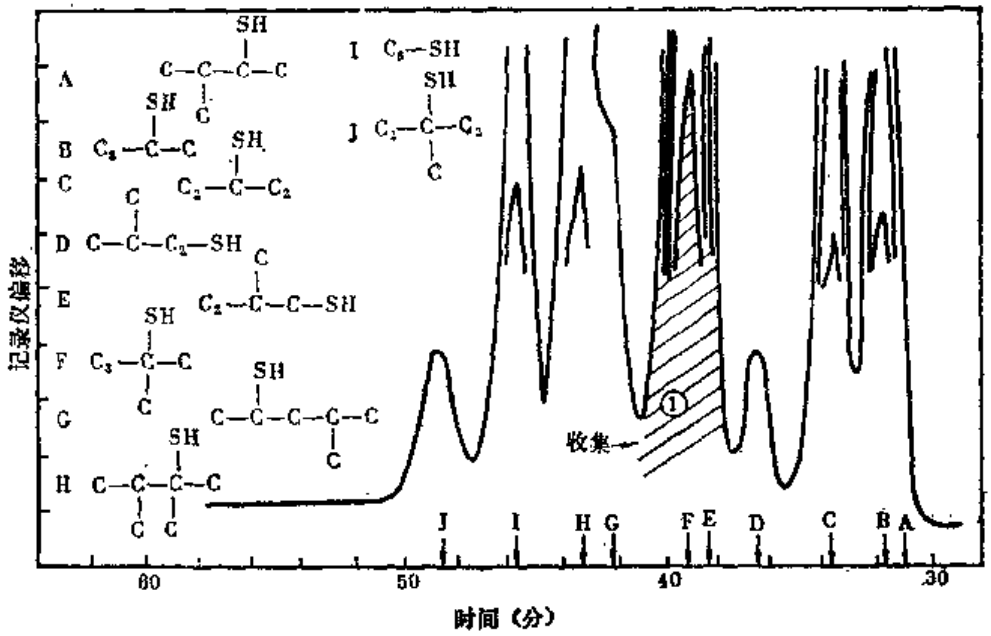


图4—8　硫醇馏分的气-液色谱

柱子尺寸：6.3mm×12200mm；固定相：2-二乙基己基四苯基邻苯二甲酸酯；条件：温度，120℃；气流速度，60ml/min

111—150℃馏分中，用化学抽提方法得到的一个硫醇浓缩物馏分的气-液色谱。色谱柱是长12.20m的铝柱（或不锈钢柱），柱中充填以二(2-乙基已基)四苯基-邻-二苯甲酸酯。从图中看出分辨是满意的，但峰1的阴影部分有两个硫醇未分开，按其保留时间它们是2-甲基-1-丁硫醇和2-甲基-2-戊硫醇。收集在阴影峰时间内（37.5～41分）形成的物质，在另一根不同极性的色谱柱上进行第二次色谱分离（柱子是铝柱，固定相Reoplex 400-聚丙烯乙二醇己二酸酯，担体为30—42目，GC—22极细担体，重量比20/100）。所得到的色谱见图4—9，表明在原来样品中确实有这两种硫醇存在，其比例为1:25。

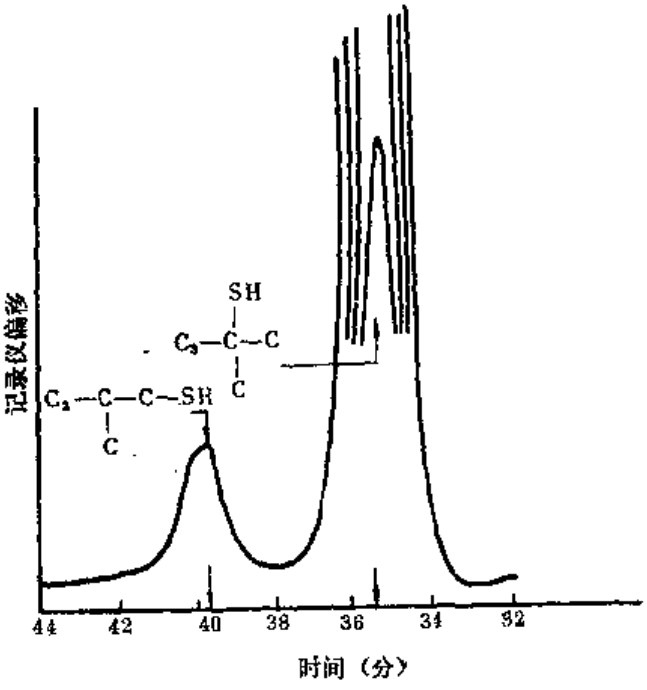


图4—9　图4—8中收集份1的气-液色谱

根据美国石油学会第48课题的研究，为分离含硫化合物设计了专门的色谱柱、固定液、鉴定器。

为了避免含硫化合物与铜发生反应，也将

原来的铜柱全部改为不锈钢或铝柱。

按所分离硫化合物类型分，固定相物质有多种。用于分离硫醇的有二-2-乙基已基四苯基邻苯二甲酸酯，聚丙乙二醇已二酸酯，DC—550 硅油；用于分离烷基噻吩、环硫醚的有聚环氧氯丙烷（polyepichorohydrin），蔗糖醋酸异丁酯（sucrose acetate isobytyrate）聚丙乙二醇已二酸酯，DC-550硅油；用于链状硫醚分离的有 DC-550硅油，聚丙乙二醇已二酸酯，Zonyl-E 氟乙醇均苯四酸酯；用于芳基硫醚分离的有聚丙乙二醇已二酸酯。

使用的色谱鉴定器有氢-火焰离子鉴定器、氩-离子化鉴定器、电子捕获鉴定器等。

随着所需分离的馏分沸点的升高，用气-液色谱分离更困难，这是因为难于得到低挥发性的固定液。当用热导鉴定器时，高温会降低它的灵敏度，样品的引入和完全回收也有问题。样品中化合物的类型和数目大大增加也使分离更加困难。尽管这样，气-液色谱对分离石油的含硫化合物仍是一种得力的工具。

5.热扩散（Thermal Diffusion）

所谓热扩散是指由于在均相混合物中施以温度梯度所产生的扩散现象——由于温度梯度而引起了组分浓度梯度的出现。在热扩散的特种仪器中，混合物放在由两个处在不同温度下的立式同心小圆柱所形成的空间中，一般外柱加热内柱冷却。由于温度差引起混合物开始对流。朝冷器壁移动的组分积集在柱的底部，原因是冷液体较重，易沉降到器底。另一方面，朝着热器壁移动的第二个组分则积集在柱的顶部，经过一段时间后 系统便达到平衡。如果对烃混合物施以热扩散作用，那么混合物的组分就在柱中沿柱的高度，按它们朝冷壁移动的倾向分布。如果混合物含很多组分，则液体的性质仅沿柱的高度而逐渐变更。

热扩散可以分离具有相近分子量和沸点、而分子形状大小不同的物质，对于液态烃混合物的分离，有下述定性规则：

A.一般具有相同沸点物质的混合物，分子体积最小的组分向着冷器壁移动；

B.在分子体积、表面积相同的物质的混合物中，高沸点组分沿冷器壁移动；

C.具有大约相同分子体积和沸点的物质混合物中，分子表面积最小的组分向冷器壁移动；

D.在同系列中，碳原子数大的物质向冷器壁移动。

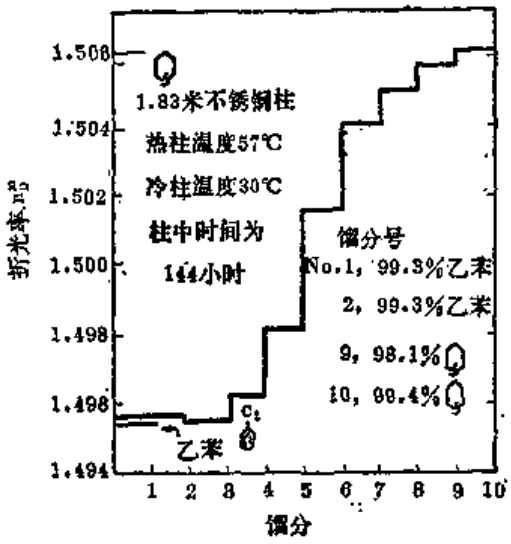


图4—10 用液体热扩散分离乙苯和硫杂环己烷

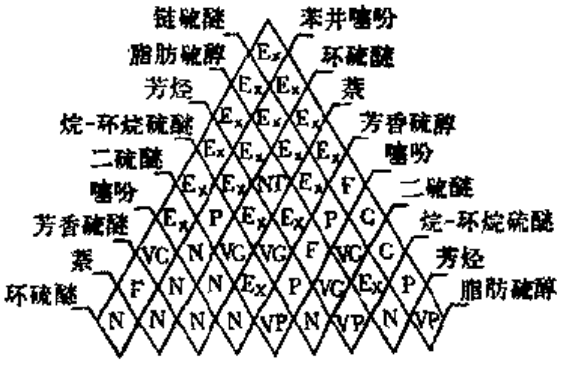


图4—11 用液体热扩散所达到的分离程度

E_x—极好；VG—很好；G—好；F—尚好；P—差；VP—很差；N—不能分离；NT—未试验

图4—10是一个分离的典型例子，硫杂环已烷和乙苯50:50混合物分成10个馏分，乙苯浓缩在顶部（馏分1），硫杂环已烷在底部（馏分10）。如果认为硫杂环已烷和乙苯能分别代表环硫醚类和芳烃类化合物，那么它们可以得到很好分离，而链状硫醚和乙苯用热扩散的方法却不能很好分离。

对于每一类硫化合物和芳烃，选择一个代表化合物彼此组成二元体系，用热扩散方法进行分离试验，得到如图4—11的结果。这是一个不太精确的定性结果，但从此可以看到分离的倾向。

二、化学分离方法

要鉴定单个硫化合物，首先必须分离出某一类型的硫化合物。

1.从石油馏分中抽提和分离硫醇

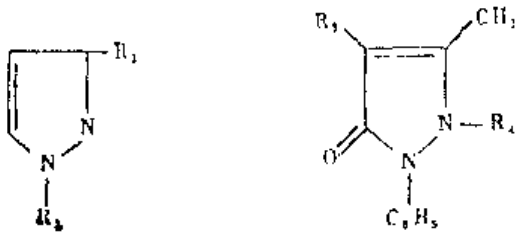
用NaOH水溶液抽提硫醇，其抽提效率随分子量增大而很快下降，即使用NaOH的醇-水溶液，效果也不太好。采用氨基乙醇钠的乙二胺溶液抽提有很高的收率。氨基乙醇钠的浓度为1—2N，抽提后用含HCl的冰水，稀释抽提出来的物质，再用水蒸汽蒸馏，即可将硫醇回收。表4—5是氨基乙醇钠-乙二胺溶液对硫醇的抽提效率。对于高于150℃的石油馏分，应当首先用NaOH水溶液抽提以除去酚，再用氨基乙醇钠-乙二胺溶液进行抽提。

表4—5　硫醇抽提效率

硫　　醇	回收率，%	残留，%	硫　　醇	回收率，%	残留，%
环已硫醇	95	5	1-十二烷基硫醇	85	3
1-辛硫醇	95	—	叔-十二烷基硫醇	96	2
2-辛硫醇	98	—	叔-十四烷基硫醇	85	3
叔-辛硫醇	90	2	1-十六硫醇	80	—
1-癸硫醇	90	2	叔-十六硫醇	70	20

图4—12是从等温蒸馏中切取的111—150℃馏分，制取硫醇浓缩物的流程。

除了用氨基乙醇钠外，在NaOH的醇水溶液中加入浓度为0.5—5%的吡唑及其衍生物的醇溶液（其量为碱的10%—1‰），或邻苯二甲酸酯，均可提高抽提效率。吡唑及其衍生物结构如下：



式中R_1为H—、CH_3—或C_6H_5—；R_2为H—或C_6H_5—；R_3为H—或胺基；R_4为H—或CH_3—。

所得硫醇馏分是各种结构硫醇的混合物，用液氨处理可将叔硫醇和芳基硫醇与伯、仲硫醇分开，氨沉淀的部分是伯、仲硫醇。这是因为C_6—C_{12}的硫醇铵不溶解，遇热即分解，因此很易将伯、仲硫醇回收。

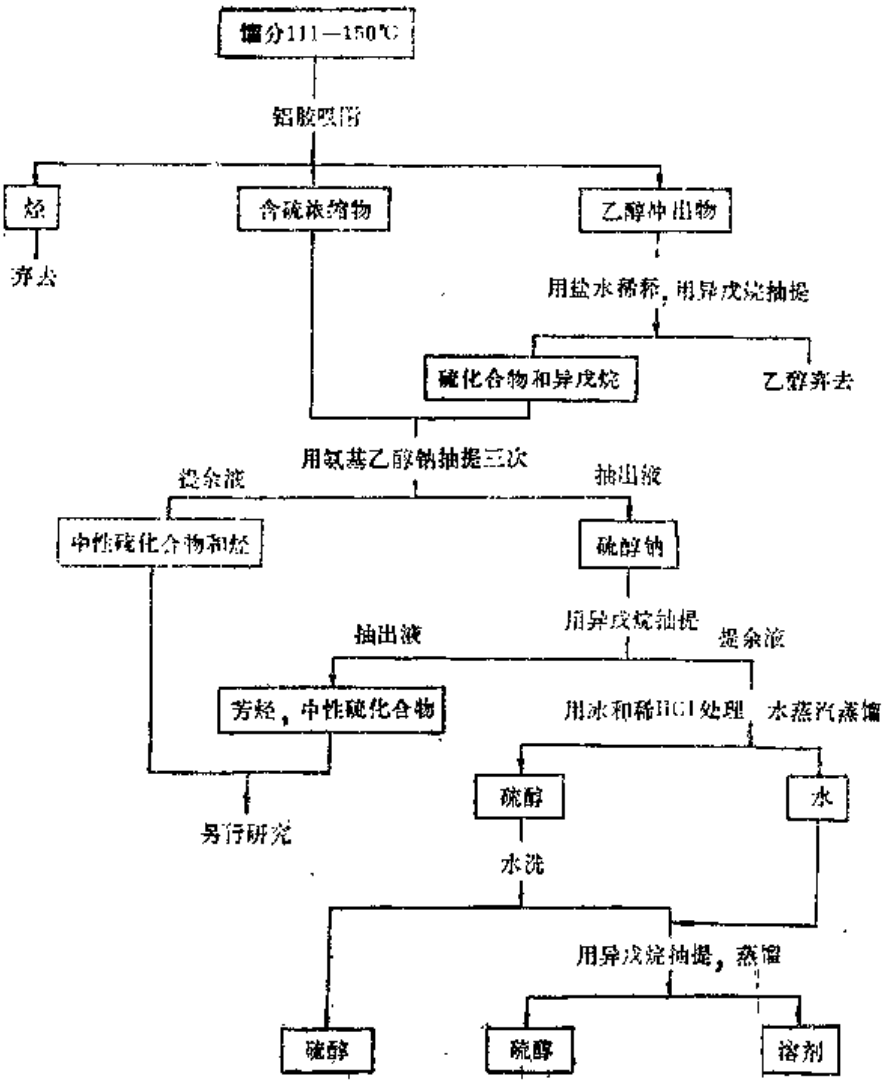


图4—12　111—150℃馏分取得硫醇浓缩物的处理方法

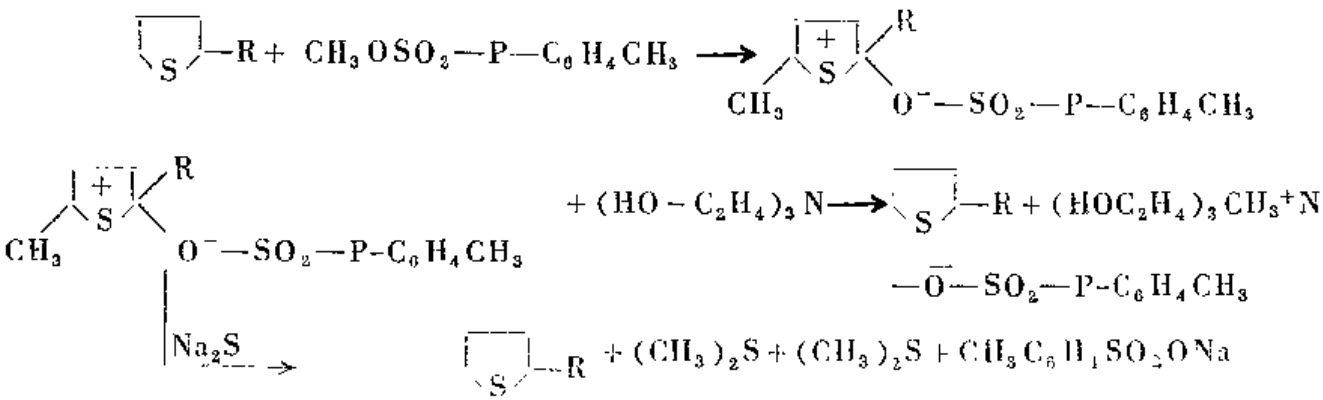
用碱萃取所得的硫醇中，常常含有酚，这时可用醋酸铅处理，以分出酚。

2.硫醚的抽提

抽提硫醚的方法有下面几种：

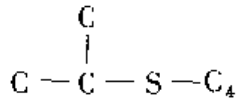
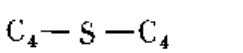
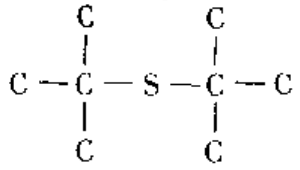
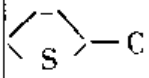
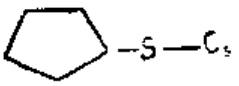
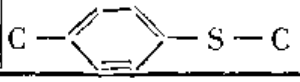
A.形成锍盐。使用甲基-对-甲苯磺酸酯，$CH_3OSO_2—P—C_6H_4CH_3$。它与硫醚生成的锍盐不溶于烃面溶于水，把叔胺和锍盐一起加热可以再生硫醚，也可用加 Na_2S 的方法再生硫醚。

锍盐的生成及硫醚再生的反应如下：



使用甲基-对-甲苯磺酸酯抽提石油馏分中的硫醚时，芳烃，特别是萘极易溶于锍盐中，这时可以用戊烷反复抽提锍盐除去。表4—6是应用这个方法对三元混合物中硫醚的抽提结果，每一组混合物中含40%硫醚、30%二乙基苯、30%乙基萘。

表4—6　用甲基-对-甲苯磺酸酯从三元混合物中抽提硫醚的效率

硫　　醚	分　子　式	再生硫醚的产率，%	抽提物的杂质	
			二乙基苯 %	乙基萘 %
二甲基-3-硫杂庚烷		91	—	—
3-硫杂壬烷		94	<0.1	0.9
2,2,4,4-四甲基-硫杂戊烷		（加热时分解）	—	—
硫杂环己烷		96	0.2	0.4
硫杂环戊烷		83	<0.1	0.3
2-甲基硫杂环戊烷		80	0.7	0.7
（1-硫杂己基）环戊烷		89	0.4	0.3
4-甲基—（1-硫杂乙基）苯		90	—	—

本方法应用于石油馏分时，可用其他分离方法如液-固色谱，先制得芳香烃—硫化合物浓缩物，浓缩物再与甲基-对-甲苯磺酸酯在蒸汽浴上加热20小时左右，所形成的粘稠的液体锍盐层沉降分离出来。将三乙醇胺加入锍盐中，加热16小时，并用水稀释，用水蒸气蒸馏，硫醚得以再生。所得硫醚浓缩物为一多种硫醚的混合物，可通过铝胶渗滤分成若干个馏分，每一个馏分再进行气-液色谱分离和鉴定。图4—13是美国威逊原油150—220℃馏分，硫醚抽提物经铝胶渗滤后所得到的第15个馏分再用气-液色谱分离和催化加氢脱硫详细研究的结果。

图中的阴影部分包括几种硫醚，可再进行气-液色谱分离和鉴定。

B.碘化氢方法。碘化氢和硫醚在低温下形成锍盐。锍盐不溶于烃，沉淀出来溶于水，再用水蒸气蒸馏回收硫醚。碘化氢法的优点是对叔丁基硫醚有极高的收率，没有可见的C—S键的分裂，但与甲基-对-甲苯磺酸酯方法相比，碘化氢法对于多于一个芳环的化合物，如芳基烷基硫醚和噻茚满的抽提效率较低（表4—7）。另外用$ZnCl_2$抽提法可分离链状和环状硫醚。$ZnCl_2$水溶液与硫醚混合物接触时，$ZnCl_2$与环硫醚生成络合物而分出。对于200℃以上的馏分，含有苯并噻吩，可用1,3,5-三硝基苯抽提，这时萘和苯并噻吩与三硝基苯生成络合物结晶分离出来。

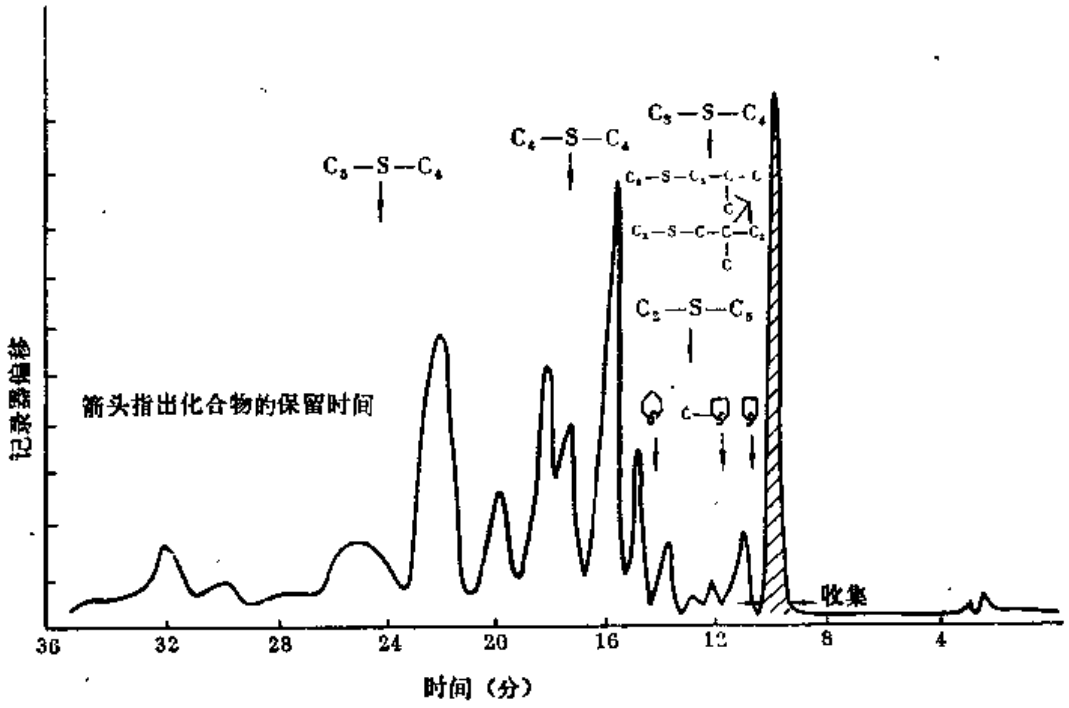
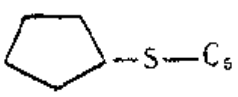


图4—13　硫醚抽提物铝胶渗滤馏分的气-液色谱

表4—7　用碘化氢抽提硫醚的效率

硫　　醚	分　　子　　式	回收体积，%
2-甲基-3-硫杂庚烷	$C-\underset{\displaystyle C}{\overset{\displaystyle |}{C}}-S-C_4$	100
5-硫杂壬烷	C_4-S-C_4	99
2,2,4,4-四甲基-3-硫杂戊烷	$\begin{matrix} & C & & C & \\ & \vert & & \vert & \\ C-C & - & S & - & C-C \\ & \vert & & \vert & \\ & C & & C & \end{matrix}$	98
硫杂环己烷		102
硫杂环戊烷		102
（1-硫杂己基）环戊烷		98

另外，利用硫醚与金属汞盐、钛盐形成络合物，与硫酸形成锍盐以及氧化成亚砜的性质分离硫醚的方法参看第三章。

第三节　石油中含硫化合物的鉴定方法

用光谱方法鉴定有机化合物在现代分析中已得到广泛的应用。同样光谱方法也可用于鉴定有机含硫化合物。常用的光谱方法有红外光谱、紫外光谱、质谱、核磁共振波谱等。虽然这些方法可以采用，但却远远不能令人满意。如在红外光谱中C—S键的伸展振动频率在600—700cm^{-1}之间，但其吸收很弱，不易辨认，而且其它功能团如芳烃和含S、N、O的芳烃杂环在这个区域有很强的吸收，干扰很大。除非将硫化合物分离成单体，利用纯化合物的谱图进行对比。然而纯的硫化合物的参考谱图，目前还很少，所能得到的也只是低分子化合物，异构物数量又如此之多。因此，用光谱法直接鉴定含硫化合物虽然可以，却有较多困难，需同其它方法联合使用。

近年来发展的微量加氢脱硫方法对于鉴定含硫化合物有独特的优点。因为多数含硫化合物加氢脱硫的产物是烃，而纯烃的参考谱图和参考样品很易得到，对烃的鉴定可为硫化合物的鉴定提供依据。

图4—14是一台小型微量加氢仪，反应管是长200mm、外径12.5mm、内径3.4mm的铝管。内装加氢催化剂（活性铝胶上载0.5%的钯或Raney Ni）。反应温度为150—200℃，氢气流速40ml/min，每分钟进样1μl。产物用气-液色谱或质谱进行鉴定。用这套仪器，硫化合物能很快定量地还原成石腊烃或环烷烃而不改变其碳骨架的结构。



图4—14　微量加氢仪器

如在图4—15中，阴影（A）是什么硫醇无法断定，可将其收集进入微量加氢仪，加氢后的产品再行色谱分离鉴定，所得谱图见图4—16。从图中可见，主要产物是正戊烷。因为

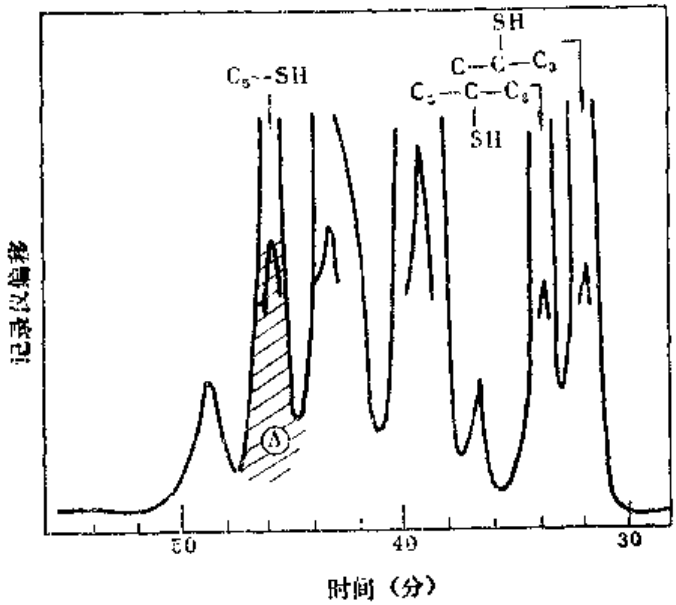


图4—15　威逊油111—150℃馏分中硫醇浓缩物气-液色谱

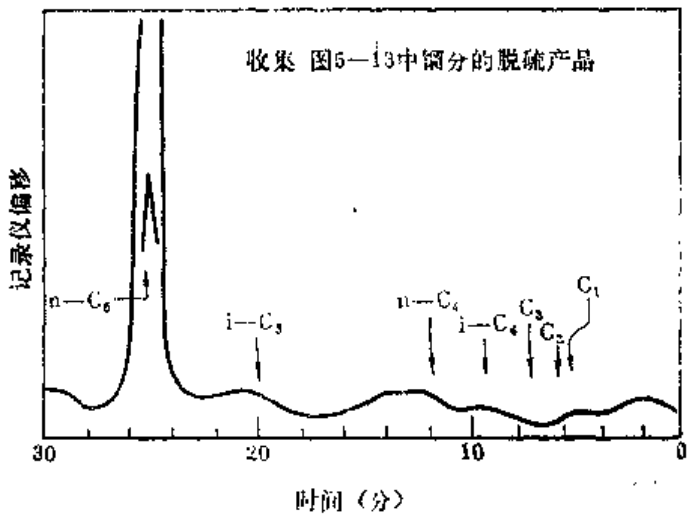


图4—16　收集图4—15中（A）馏分脱硫产物的气-液色谱

只有三种戊硫醇（C—C—C—C—C—SH、C—C—C—C—SH、C—C—C—C—C）



加氢脱硫能得到正戊烷，其中只有C—C—C—C—C—SH的保留时间符合峰(A)的位置，其他两种硫醇的保留时间离得很远，因而证明所收集的物质是正戊硫醇。当然这是一个简单例子，实际情况要复杂得多。

微量加氢简单直接，样品用量可以少至5μl。美国矿务局用此法再结合质谱、红外光谱等技术鉴定了175种硫化合物。

下面举例说明如何分离和鉴定原油中的含硫化合物。按图4—17，首先将原油进行等温蒸馏，所得馏出物按预定方案分成几个馏分，然后对每段馏分进行硫化合物的分离和鉴定。现在以111—150℃馏分为例。所得111—150℃馏分用铝胶吸附的办法分离出硫化合物，用氨基乙醇钠抽提三次，将硫化合物分成硫醇钠和硫醚浓缩物，硫醇钠再生得到硫醇。硫醚浓缩

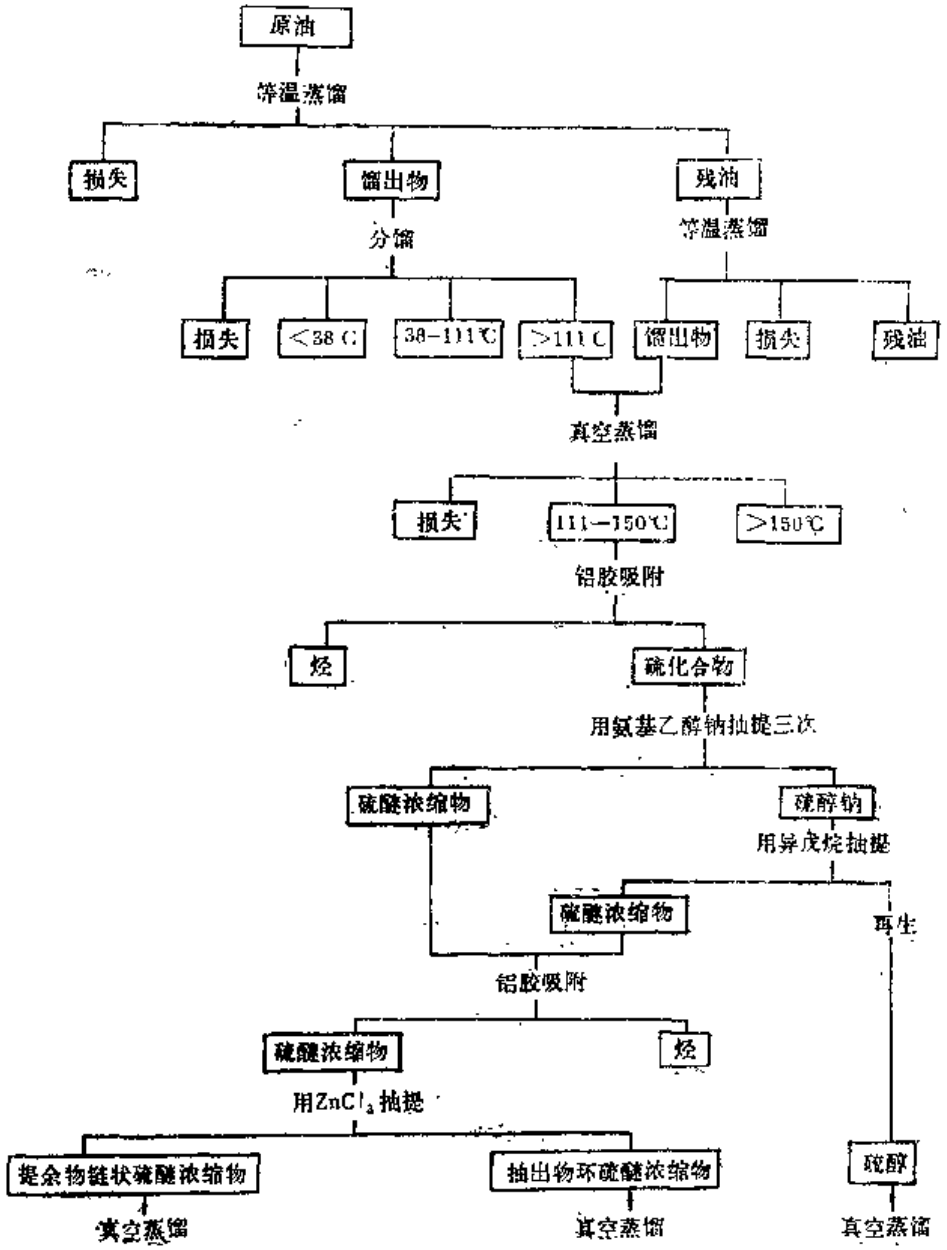


图4—17　从原油中得到硫化合物浓缩物的过程

物再经一次铝胶吸附，得到浓度更高的硫醚浓缩物，再用$ZnCl_2$抽提将此硫醚浓缩物分成环状硫醚浓缩物和链状硫醚浓缩物。

经上述过程所得的硫醇和两种硫醚浓缩物是一个含多种化合物的复杂混合物，直接进行鉴定是不可能的。将这些混合物用真空蒸馏的方法分成细小的多个馏分，对每一个馏分进行气-液色谱分离，分成单个含硫化合物，收集气-液色谱分离的馏分，进行加氢脱硫，红外光谱，质谱等的分析鉴定。如果在气-液色谱分离中，有的峰包括有几个化合物，还需要再进行色谱分离，直至得到单个化合物。

对等温蒸馏所得到的残油进行分子蒸馏可取得高于200℃的馏分，这些馏分中含有苯并噻吩及其衍生物，这是一类很有价值的含硫化合物。取得苯并噻吩浓缩物的过程如图4—18。

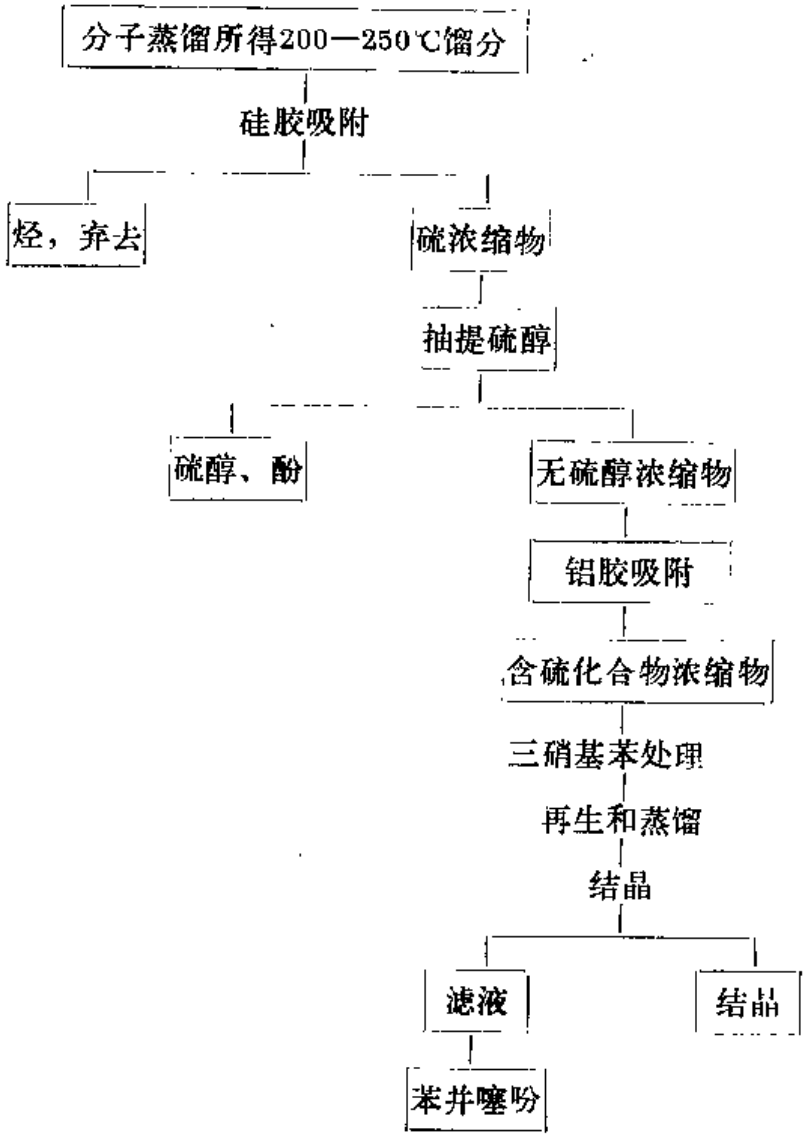
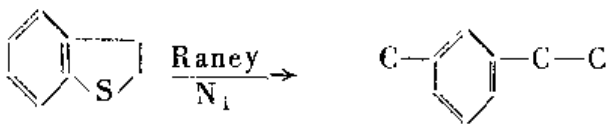


图4—18　取得苯并噻吩浓缩物的过程

苯并噻吩进行加氢脱硫得到烷基苯。对烷基苯进行气-液色谱分离并用光谱鉴定可推测原始的苯并噻吩结构。

苯并噻吩脱硫得烷基苯，不会改变碳环，



不同的苯并噻吩母体得到不同的烷基苯(表4—8)。

表4—8 苯并噻吩加氢产物

烷基苯	鉴定方法	母体
仲-丁基苯	气-液色谱、紫外光谱	2,3-二甲基和3-乙基苯并噻吩
1-乙基-2-甲基-苯	气-液色谱	4-甲基苯并噻吩
1-甲基-4-异丙苯	气-液色谱、红外光谱	3,6-二甲基苯并噻吩

这种系统分离和鉴定的方法可适合其它馏分的相似研究。

第五章　轻质油品脱臭

第一节　概　　述

在加工含硫原油的过程中，轻质油品如汽油、航空煤油、灯油等，含有硫醇和其它含硫、含氮、含氧等杂质，使油品质量变坏，因此必须进行处理。目前工业上采用的轻质油品的化学处理方法，大多是先进行预碱洗后再进一步处理。

对于轻质油品的精制，最早是使用酸碱处理，这是石油炼制过程中的最古老的方法。早在1859年，石油炼制中就以碱、硫酸、氧化铜等作为处理剂。虽然，近30年来，在轻质油品精制方面广泛使用了加氢精制，但是化学精制仍然应用很广，而且有不少新的发展。表5—1列出一些广泛应用的化学处理方法及其使用的年代。

表5—1　轻质油品处理过程及年代

年　　代	处　理　过　程
1855～	硫酸处理及用碱中和
1880～	酸处理后再蒸馏
1888～1925	Frasch 亚铅酸钠脱硫
1910～	酸处理、再蒸馏
1910～	亚铅酸钠脱臭
1912～	白土脱色
1916～	连续博士溶液法脱臭
1918～1936	次氯酸钠脱臭
1928～	氯化铜脱臭
1935～1950	高温白土脱硫
1939～	碱助溶剂脱硫
1947～	催化加氢脱硫
1954～	阻化剂脱臭
1959～	梅洛克斯脱臭
1960～	分子筛脱臭

轻质油品脱臭主要是从两个途径去考虑达到脱臭的目的。一是除去油品中的硫醇，二是将油品中的硫醇转变为危害较小的二硫化合物。归纳目前工业上应用的脱臭工艺，可以分成下列四种类型：1.抽提脱臭；2.氧化脱臭；3.吸附脱臭；4.抽提-氧化脱臭。

表5—2列出了一些主要脱臭过程的概况。

表5—2 脱臭过程概况

类　型	过程名称	所属公司	工　艺　特　点
抽　提	壳牌助溶剂法	壳牌开发公司	利用异丁酸钠作为助溶剂用NaOH抽提硫醇，适用于重直馏汽油、裂化汽油
抽　提	丹宁助溶剂法	Mobil Oil Co.	NaOH抽提，1%丹宁作为助溶剂
抽　提	Mercapsol法	Pure Oil Co.	用二甲酚和NaOH抽提
抽　提	Unisol法	Atlantic Petroleum Co.	用甲醇-NaOH溶液抽提
氧　化	氯化铜脱臭	Linde, UOP	$CuCl_2$ 水溶液或浆液氧化，适用于汽油及轻馏分油脱臭，1928年工业应用
氧　化	Locap 脱臭	Petrolite Co.	Na_2S连续加入PbO 固定床，适用于汽油、丙烷、丁烷脱臭，1963年工业化
氧　化	Bender脱臭	Petrolite Co.	NaOH + S连续加入 PbO 固定床，适用于煤油、航空燃料脱臭，至1955年已建立56套装置
氧　化	Mecapfining	Howe-Baker Engineers Inc.	Cu^{2+} 离子交换树脂或分子筛，适用于所有石油馏分，至1969年建立了35套装置
氧　化	Inhibitor 脱臭		NaOH + 苯二胺型阻化剂，适用于含中等水平硫醇的汽油脱臭
吸　附	分子筛法	美联合碳化物公司	利用分子筛选择吸附或催化作用，除去水和硫化物，适用于C_3—C_5烷烃脱臭
吸　附	分子筛	埃索研究及工程公司	适用于<260℃石油馏分脱臭
抽提氧化	Merox	UOP	含催化剂NaOH 溶液抽提，并氧化脱臭，广泛应用

第二节　抽提脱臭

一、碱液抽提脱臭

由于硫醇具有弱酸性，若将含硫醇的油品与 NaOH 或 KOH 的水溶液接触，生成硫醇钠（钾）而被抽提至水相，从而除去硫醇。

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RSNa + H_2O$$

抽提效率取决于硫醇在油-碱两相中的分配系数，即硫醇在碱相和在油相中的浓度比。分配系数越大，抽提效率越高。低分子量硫醇的分配系数很大，随着硫醇分子量增加，分配系数急剧下降（见图5—1）。因此，用碱液抽提脱臭只适用于含低分子量硫醇的油品脱臭。

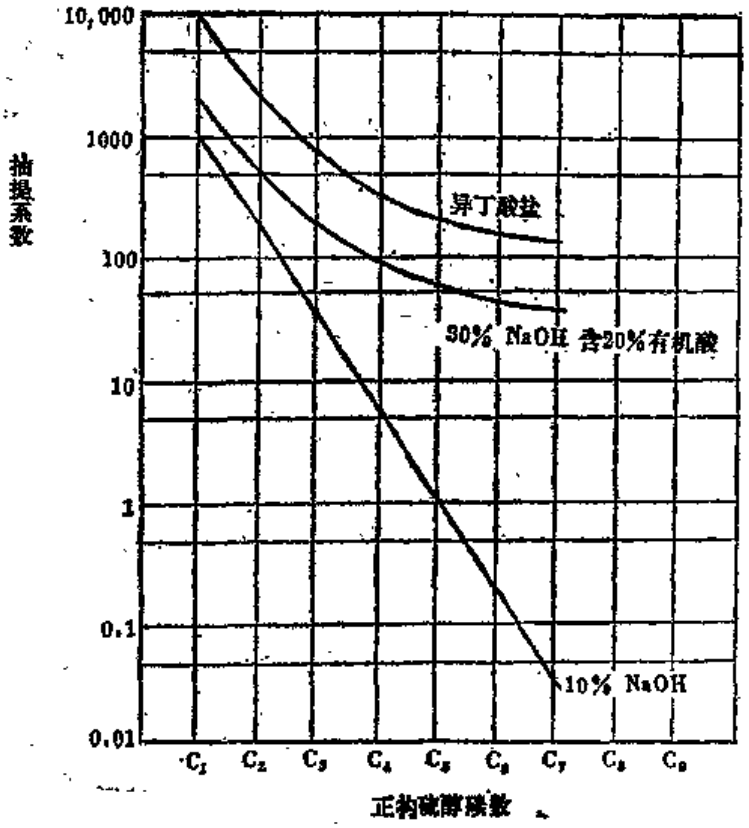


图5—1　硫醇分子量与抽提分配系数的关系

碱液抽提脱臭过程是由两部分工艺组成，一是抽提，二是碱液再生。碱液再生是基于下面的化学原理：

(1) 硫醇盐水解

$$NaSR + H_2O \rightleftharpoons RSH + NaOH$$

硫醇钠水解为硫醇后，进行汽提除去硫醇，而使碱液再生，再生效率取决于汽提系数。图5—2为不同分子量硫醇的汽提系数。由图5—2可见，汽提系数随硫醇的碳原子数目和抽提溶液不同而不同。

碱液的抽提、汽提再生工艺流程如图5—3a所示。

(2) 氧化再生

碱液抽提硫醇后，通入空气，将硫醇钠氧化为二硫化物，从而使碱再生：

$$2RSNa + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow RSSR + 2NaOH$$

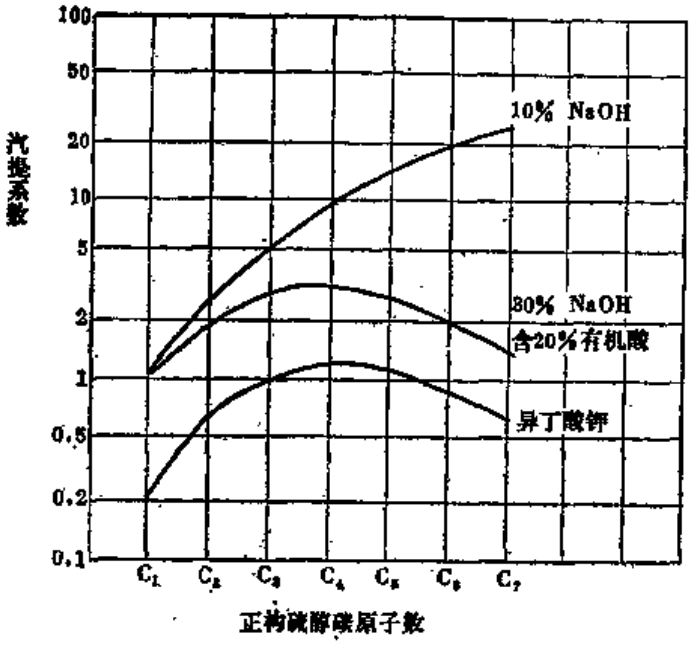


图5—2　硫醇分子量与汽提系数的关系

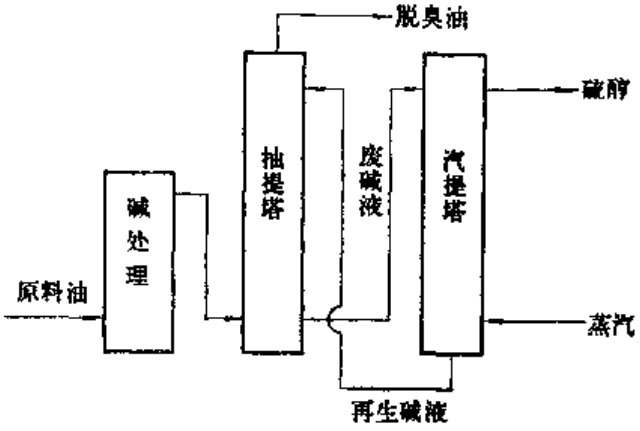


图5—3a　硫醇碱抽提—汽提再生流程

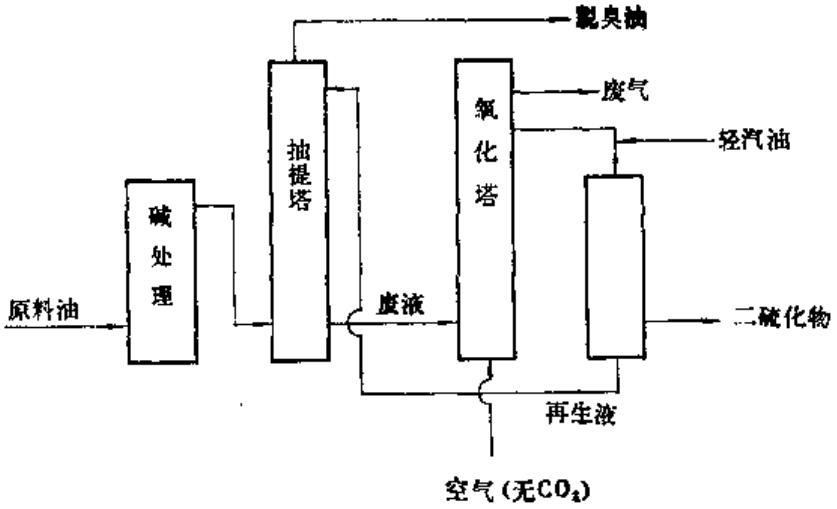


图5—3b　硫醇碱抽提—氧化再生流程

用氧化再生NaOH的工艺流程如图5—3b所示。

二、添加助溶剂抽提脱臭

加入某些有机化合物（助溶剂）到碱液中，可以提高硫醇的抽提系数。添加助溶剂的量对抽提系数有很大影响。表5—3是添加二甲酚对抽提系数的影响。

工业上常使用的助溶剂有：异丁酸钾、丹宁助溶剂、二甲酚、甲醇等。添加助溶剂抽提脱臭过程，常采用图5—3a和图5—3b所示的流程。

表5—3　二甲酚对抽提系数的影响

硫　　醇	36%KOH，26%二甲酚	36%KOH，37%二甲酚
甲 硫 醇	3 500	12 000
乙 硫 醇	1 000	2 750
丙 硫 醇	600	1 800
丁 硫 醇	320	1 050
戊 硫 醇	280	725

第三节　氧化脱臭

抽提脱臭是降低硫醇的含量，而氧化脱臭是把硫醇氧化成危害较小的二硫化物：

$$RSH \xrightarrow{[O]} RSSR$$

近半个世纪以来，发展了很多氧化剂、催化剂及氧化脱臭工艺，主要有：次氯酸钠或次氯酸钙、铅化物如亚铅酸钠、氯化铜、金属络化物等。主要的氧化脱臭过程有：①基于铅化合物的过程；②基于 Cu^{2+} 的过程；③阻化剂脱臭过程；④金属络合物催化氧化过程，此过程将在下一节梅洛克斯脱臭中详细讨论。

一、基于铅化物的氧化脱臭过程

1.博士溶液脱臭

博士溶液脱臭是一种最古老的脱臭过程，可以有间歇式和连续式两种工艺，将原料油和元素硫，在空气中和亚铅酸钠溶液接触，即可脱臭。此过程可以把硫醇脱到 3ppm 以下。在博士脱臭中的亚铅酸钠是溶解1—3%的氧化铅于5—20% 的 NaOH 溶液中制得。在工业上，常采用的工艺流程如图5—4。

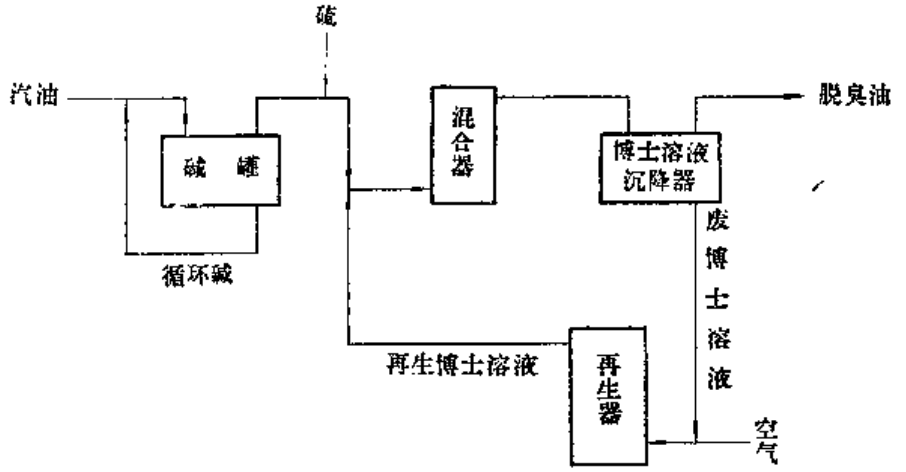


图5—4　博士脱臭过程

博士脱臭过程的基本反应是：

$$2RSH + Na_2PbO_2 \longrightarrow Pb(SR)_2 + 2NaOH$$

$$Pb(SR)_2 + S \longrightarrow PbS + R_2S_2$$

在硫醇反应后的废液中，主要含有PbS和NaOH，通入空气，氧化再生：

$$PbS + 4NaOH + 2O_2 \longrightarrow Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2PbS + 2O_2 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_2PbO_2 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

整个博士脱臭过程铅的损失很小，主要消耗碱和元素硫。

2.本德法脱臭过程（Bender）

本德法是在固定床催化剂存在下，把油品中的硫醇转化为二硫化物以得到无臭味、无腐蚀性的产品。它可以应用于煤油、喷气燃料、2号燃料油等的脱臭。本德法要求原料中 H_2S

含量小于 50ppm，酸值小于0.05，因此，脱臭原料应进行预碱洗，除去H_2S和环烷酸。

本德法的催化剂是载在惰性担体上的硫化铅。担体可用高炉矿渣。催化剂一般先以氧化铅状态装入反应器，然后用Na_2S活化，氧化铅转变为硫化铅。

在脱臭时，原油与碱液、空气、元素硫一起通过催化剂床层，发生如下反应：

$$PbS+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow PbO+S$$

$$PbO+2NaOH\longrightarrow Na_2PbO_2+H_2O$$

$$Na_2PbO_2+2RSH\longrightarrow Pb(SR)_2+2NaOH$$

$$Pb(SR)_2+S\longrightarrow RSSR+PbS$$

其工艺流程如图5—5。

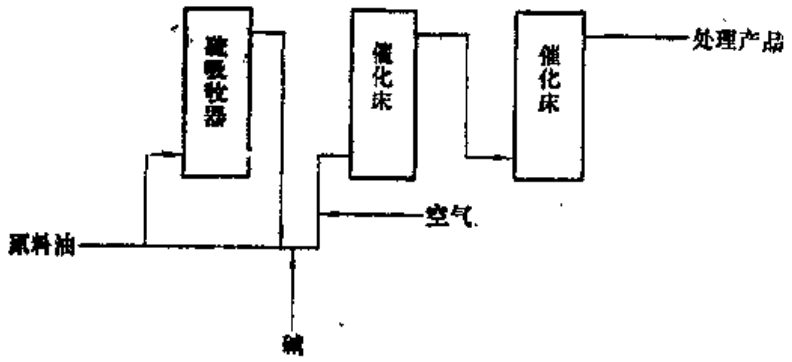


图5—5　本德法脱臭过程

本德法脱臭的优点是没有产品的损失，操作简便，不需连续再生。操作及建设费用较低。

二、基于Cu^{2+}的脱臭过程

具有氧化能力的铜盐可以把硫醇直接氧化为二硫化物，铜脱臭可以使用$CuCl_2$在盐中的水溶液，也可以使用$CuSO_4$的食盐水溶液，其脱臭过程的反应如下：

$$4RSH+2CuCl_2\longrightarrow R_2S_2+2CuSR+4HCl$$

$$2CuSR+2CuCl_2\longrightarrow R_2S_2+4CuCl$$

$$4CuCl+HCl+O_2\longrightarrow 4CuCl_2+H_2O$$

在工业上，铜脱臭可采用三种工艺：

1.固定床（图5—6a）。如果油品不会发生变色，可以使用固定床脱臭，使用以$CuCl_2$浸渍于担体上的固定床催化剂，空气和原料油一起通过催化剂床层，脱臭和催化剂再生同时进行。

2.液-液法（图5—6b）。$CuCl_2$溶液连续和原料混合，然后经沉降分离，废处理液送到再生塔氧化，循环使用。

3.浆液法（图5—6c）。用$CuCl_2$浸渍白土，再加入少量轻汽油，制成浆液，空气和原料油一起和浆液混合后，沉降分离，然后循环使用。使用铜分子筛或铜离子交换树脂也可以脱臭。在使用铜脱臭时，油品中会含有微量Cu^{2+}，使油品的安定性下降，常需加入金属钝化剂。

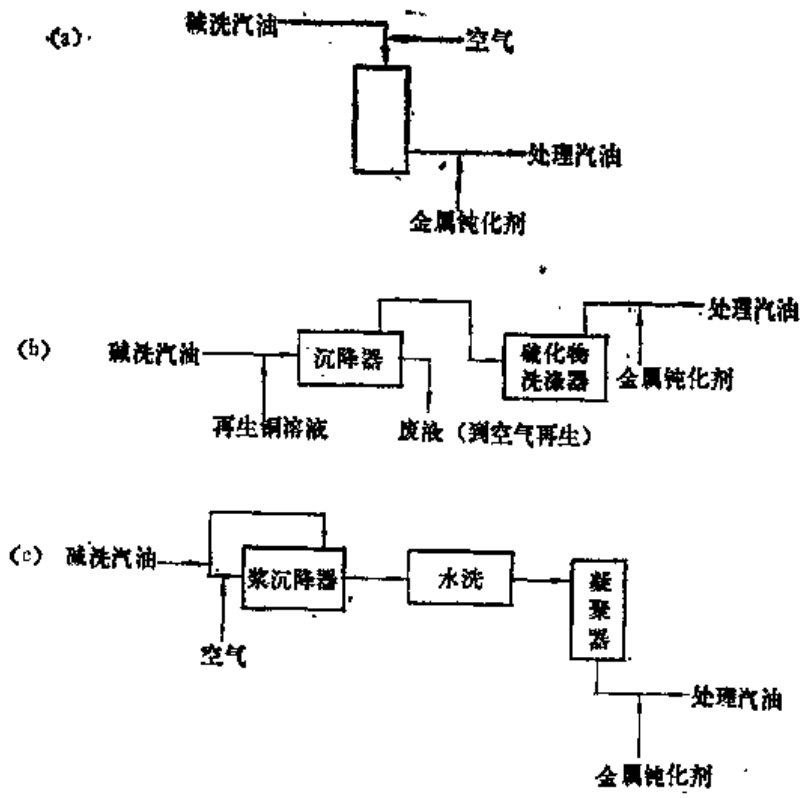
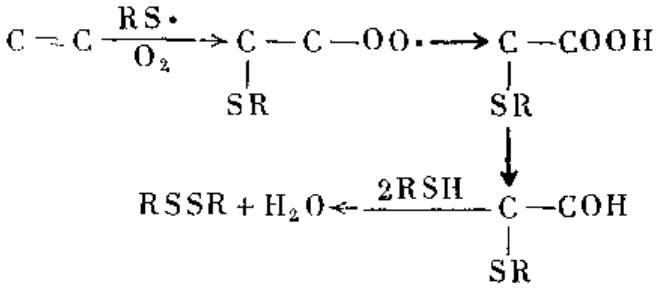


图5—6　铜脱臭工艺流程

三、阻化剂脱臭

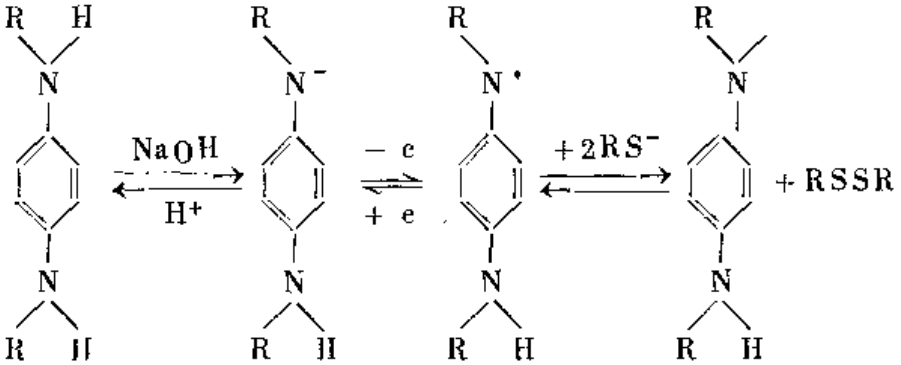
阻化剂脱臭过程是在碱和取代苯胺阻化剂存在下，用空气把硫醇氧化为二硫化物。在脱臭过程中，阻化剂可以是在碱洗时或碱洗后加入，然后吹气供给氧，使脱臭完全。此反应进行很慢。此过程主要用于含烯烃，低硫醇含量的汽油，反应机理可能是：

i) $RSH \xrightarrow{NaOH} RS^- \xrightarrow{-e} RS\cdot \xrightarrow{二聚} RSSR$

ii)


总反应为：

$$C{=}C + O_2 + 3RSH \longrightarrow \underset{\displaystyle SR}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}COH + H_2O$$

iii)


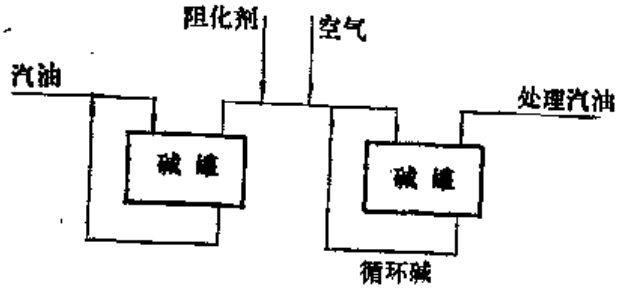


图5—7 阻化剂脱臭过程

第四节 吸附脱臭

一、13X分子筛吸附脱臭

轻质油品的吸附精制是一个古老的方法，从1912年开始，就应用白土进行油品的脱色。六十年代初期，有报导用分子筛吸附对天然气和天然汽油（凝析汽油）脱臭。因为是选择性吸附，特别适用于CO_2含量高的天然气脱臭。1961年，美国塔尔萨的瓦伦（Warren）石油公司和海湾公司做了13X分子筛对汽油脱臭试验，并建立了日处理1 110m^3天然汽油的工业装置。

吸附脱臭包括三个步骤：吸附、脱附和吸附剂再生。亨格（Henke）等用13X分子筛对沸点为30—121℃脱乙烷的天然汽油脱臭。使用的吸附塔直径5cm，长1.5m，下部1.2m填充1.5mm的13X分子筛。上部0.3m填充10—20目的石英砂。先在343℃，113h^{-1}气体空速条件下，通干燥的N_2气4小时，冷却到26℃，开始吸附。

每一吸附周期开始，先向塔中打入汽油，将塔的压力提高到0.35MPa，吸附温度37.7℃，吸附压力0.35MPa，液体空速0.95h^{-1}通过4小时，原料汽油中的硫醇硫从581ppm降到5ppm，通过6小时降为18ppm，8小时降为40ppm。

一个吸附周期完毕后，进行脱附，在20分钟内，把塔的压力降到常压，然后用37℃的氮气，在56h^{-1}气体空速下，从塔顶通入40分钟，再用376℃的天然气以226h^{-1}气体空速通过7小时进行干燥，最后冷却到26℃，进行第二周期吸附。

吸附剂进行几个周期吸附后，需要进行燃烧再生。脱附后，通入空气和氮气混合气，燃烧温度为537—593℃，而后保持537℃通入空气，气体空速226h^{-1}，吹扫1小时，冷却至26℃，冷却时，塔内充氮气保护。

再生后的分子筛，吸附能力基本不变。根据原料油中含硫量不同，每公斤分子筛可处理汽油的极限量不同。例如，含总硫为1 500ppm，S_{RSH}为768ppm的C_3—C_4馏分，吸附后总硫为3ppm，S_{RSH}为3ppm。其极限处理量为1 372m^3/kg分子筛。

二、铜分子筛吸附脱臭

采用铜离子交换的八面沸石分子筛为吸附剂进行脱臭。在离子交换中，要求75—90%的钠被置换，使分子筛上的钠浓度小于4%（重）。分子筛孔径为0.5—1.5nm，这样的分子筛固定床可用于硫醇含量为0.001—1.0%（重）的低于260℃馏分油脱臭。

脱臭条件为：10—93℃，0.7—14×10^5Pa，空速1—30h^{-1}（体）。而许多情况下是在常温、常压下进行。脱臭时需通入空气，必须严格控制温度的上限，温度过高，会使油品在活性催化剂（分子筛）上转化，生成气体、焦及其他缩合物。使产品收率下降。当处理汽油

时，每周期的处理量可达5000m³/m³分子筛。产品可通过博士试验。

分子筛经过一段时间应用之后，需要再生，再生步骤如下：1.氢气汽提（>370℃）；2.氮气吹扫；3.在>427℃时燃烧再生。

再生过程中的关键是必须使水的生成达到最小限度，以免破坏分子筛的结晶度。因此，在燃烧前必须把所有烃除去。这个方法的优点是：（1）不用化学试剂，产品没有被污染的危险；（2）没有废渣、废液处理问题；（3）处理能力较大。

第五节　梅洛克斯（Merox）脱臭

一、概述

梅洛克斯法脱臭，是目前应用最广的一种硫醇催化氧化法。此法是用一种催化剂使油品中的硫醇在强碱液（NaOH水溶液）及氧化剂（空气）存在的条件下，被氧化为二硫化物。二硫化物被分离出或留在油中。

梅洛克斯法的流程包括抽提及脱臭两个部分（见图5—8）。

抽提部分。原料油与含有催化剂的氢氧化钠溶液混合，油品中的硫醇被氢氧化钠抽提，溶于碱液而转入水相：

$$\underset{\text{油相}}{RSH} + NaOH \rightleftharpoons \underset{\text{水相}}{NaSR} + H_2O$$

上述反应为可逆反应，低温、低分子量硫醇及过量的碱都有利于反应向右进行。

含硫醇钠的碱液与油分离后，进入氧化段，通入空气，硫醇钠被氧化为二硫化合物和氢氧化钠，二硫化合物不溶于碱液而分出，碱液重复使用。总反应如下：

$$\underset{\text{油相}}{RSH} + NaOH \rightleftharpoons \underset{\text{水相}}{RSNa} + H_2O$$

$$\underset{\text{水相}}{RSNa} + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}RSSR + NaOH$$

脱臭部分。脱臭是将含硫醇的油品与空气、含催化剂的碱液一起通过反应器后，硫醇被氧化为二硫化物，溶解于油中，碱液循环使用。脱臭工艺一般有两种：一种是将催化剂溶解于NaOH溶液中，即液-液法；另一种是将催化剂载于固体载体上，即固定床法（图5—9）。

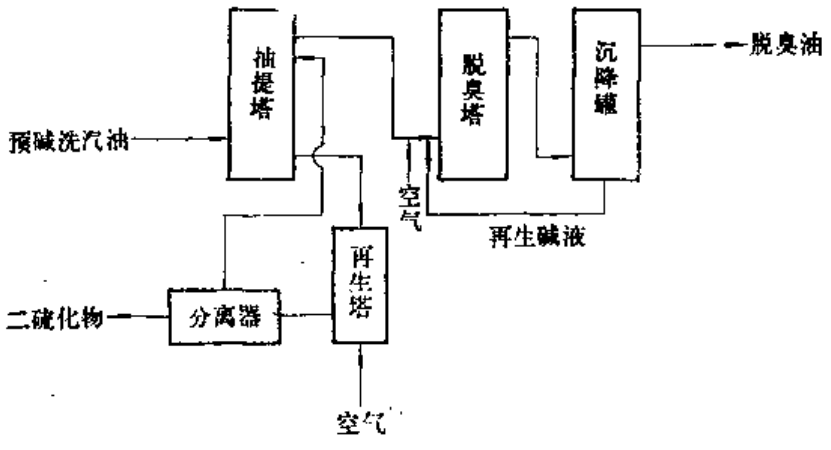


图5—8　Merox液-液法脱臭

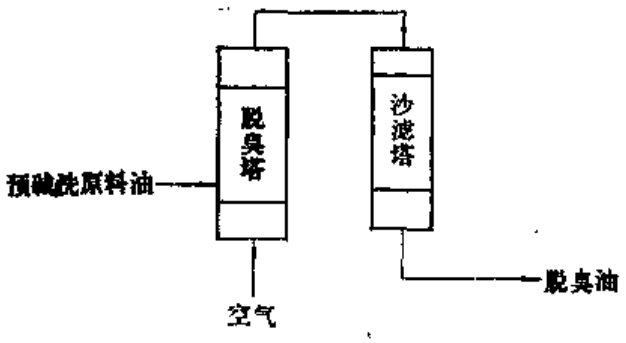


图5—9 Merox固定床脱臭

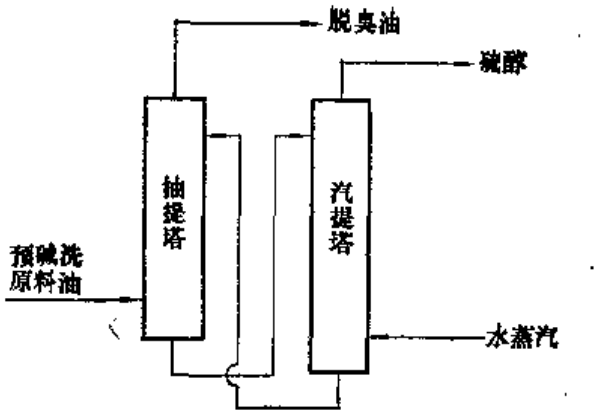


图5—10 Merox法抽提过程

一般小于戊烷馏分，仅用抽提一步，即可将其中的硫醇抽提出来；对于汽油脱臭，若硫醇含量很高，采用抽提、脱臭两部分联合操作；若硫醇含量较小，则只用脱臭部分；煤油以上馏分因硫醇分子量较大，不容易被碱液抽提，故一般不用抽提，常用固定床法脱臭。

梅洛克斯法脱臭由于其投资及运转费用低，操作简便可靠，产品清洁性、安定性好，因此应用范围特别广泛。截止1971年，全世界的处理能力达2.1亿吨以上。

二、硫醇氧化反应机理

梅洛克斯法脱臭中，最主要的化学反应是硫醇被氧化为二硫化物。硫醇用空气氧化，在无催化剂、无碱存在时是很慢的，碱性介质大大加速硫醇的氧化，过渡金属离子对反应起明显的催化作用。

1.非催化氧化机理

硫醇在碱溶液中被分子氧氧化，华莱士（Wallace）等提出下面的动力学历程：

第一步：离子化 $RSH + B^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RS^- + BH$

第二步：氧化 $RS^- + O_2 \xrightarrow{k_3} RS\cdot + O_2^-$

$RS^- + O_2^- \xrightarrow{k_4} RS\cdot + O_2^-$

第三步：二聚 $2RS\cdot \longrightarrow RSSR$

第四步：碱再生 $O_2^- + BH \longrightarrow OH^- + B^- + \frac{1}{2}O_2$

式中，B^-代表碱，总的化学计量方程式为：

$$2RSH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O$$

实验证明，在用空气氧化的条件下，硫醇的氧化速度与搅拌无关，说明不是氧分子扩散控制反应速度。认为第二步反应，即硫醇负离子与氧分子间的电子转移是速度控制步骤。其速度方程应该是：

$$-\frac{d[RS]}{dt} = k_1[RS^-][O_2]$$

若以氧的消耗来计量，且氧在碱溶液中平衡浓度为：

$$[O_2]=k_S P_{O_2}$$

式中 k_S为常数，P_{O_2}为氧的分压。

速度方程又可写成：

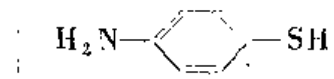
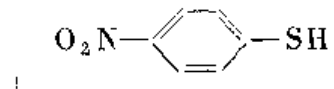
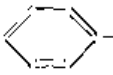
$$-\frac{d[O_2]}{dt}=k_1 k_S[RS^-]P_{O_2}$$

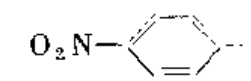
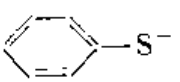
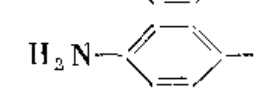
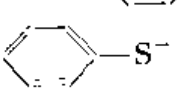
即反应对硫醇为一级，对氧分压为一级。

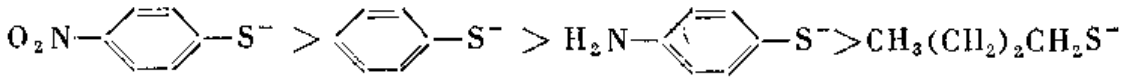
不同工作者对硫醇氧化动力学研究，得出不同的结论。华莱士证明反应对硫醇为一级；哈里森（Harrison）和格韦（Gerwe）指出巯基丙氨酸 $HS-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$ 的氧化反应对硫醇为零级；卡里斯（Cullis）等实验证明：在氧化开始阶段，反应对硫醇为一级，当反应了10—30%以后，反应对硫醇为零级，认为反应级数的变化有两个可能的原因，一是与硫醇在水相和二硫化物之间的分配有关，二是由于混入了金属离子及其它杂质，它们对反应有催化作用，二硫化物不断生成，造成对配位的竞争；玛兹拉罗夫（Мазаров）等用正丁硫醇钠、正丙硫醇钠进行氧化动力学实验，结论是反应对硫醇为一级。

华莱士进行了下面的实验：在不加任何催化剂，在碱性介质中氧化正丁硫醇，氧化120分钟得到18%产率的二硫化物；氧化21小时，硫醇转化率可达98%。在没有碱存在时，在24小时内，未发现氧化产物，说明硫醇负离子（RS^-）是活性反应物。他测定的几种硫醇的速度常数，列于表5—4。

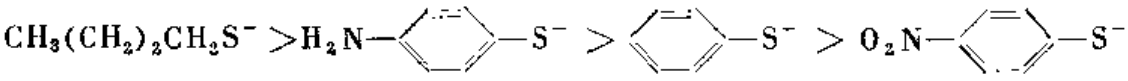
表5—4 几种硫醇的氧化速度常数

硫醇	结构式	溶剂	碱	速度常数 $k\times10^3$	pK_a
正丁硫醇	$CH_3(CH_2)_2CH_2SH$	甲醇	甲醇钠	3.22	11.5
苯硫酚		甲醇	甲醇钠	0.23	6.5
环己硫醇		甲醇	甲醇钠	0.88	6.5
对-氨基苯硫酚		甲醇	甲醇钠	2.53	6.5
对-硝基苯硫酚		甲醇	甲醇钠	无反应	—
苄基硫醇		甲醇	甲醇钠	5.57	9.4

在苯硫酚中，由于苯环大π键和硫原子发生共轭，使  稳定。在  中，$-NO_2$为一吸电子基，使  更加稳定。在  中，$-NH_2$为一斥电子基，使  不稳定。因此，表中硫醇（或硫酚）负离子的稳定性次序为：



硫醇（或硫酚）负离子越稳定，其馈送电子给氧的能力越低，因此，它们氧化速度的次序为：

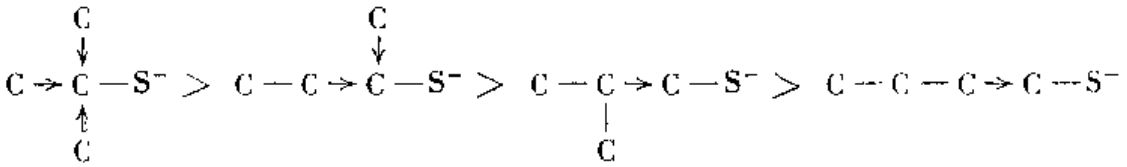


对于正构烷基硫醇，烷基的诱导效应随着碳链的增长而增大，因而使其硫醇负离子的反应中心的电子云密度随碳链的增长而增大。即碳链越长、硫醇负离子越不稳定，反应速度越快。因此，正构硫醇的反应速度次序为：

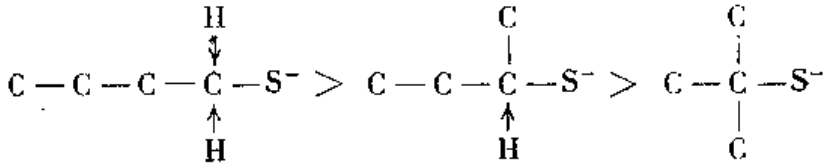
$$C_5H_{11}S^- > C_4H_9S^- > C_3H_7S^- > C_2H_5S^-$$

上述华莱士的结论，比较片面，对硫醇结构与氧化速度的关系仅考虑了诱导效应的影响，并未考虑空间效应和超共轭效应，例如对子丁硫醇的几个异构体，其负离子的活性不仅受诱导效应的影响，而且还有空间效应和超共轭效应的影响。

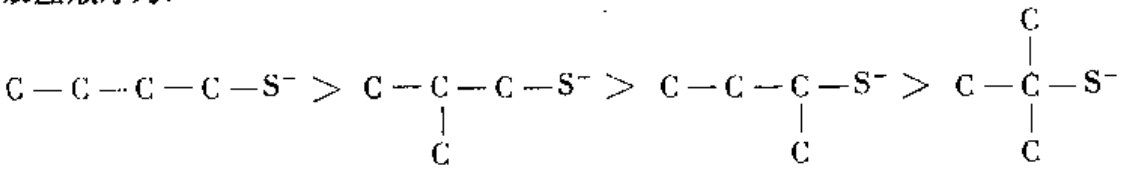
从诱导效应考虑，几种丁硫醇负离子的馈送电子能力的顺序为：



从α-H与硫原子之间超共轭效应来考虑，α-H多的正丁基共轭效应最强，因而给出电子能力的顺序为：



空间效应顺序为：



福明（Фомин）根据这几个方面的影响，总结出硫醇负离子的氧化速度对比方程：

$$\lg\frac{k}{k_0} = -19.32\sigma^* + 1.78(n-3) + 0.33E_S^C$$

式中 k——各种硫醇负离子的反应速度常数；

k_0——甲硫醇负离子的反应速度常数；

σ^*——取代基的诱导常数；

$n-3$——取代基超共轭常数；

n——α-H数目；

E_S^C——取代基空间常数。

在确定取代基各种常数后，可按此方程式计算出硫醇的反应速度常数。

由上面的叙述可见，华莱士提出的反应机理存在着两个缺陷：A．认为在碱液中，$RS^-/RSH>2\times10^3$，对于低级硫醇是正确的，但对于难溶于碱的高级硫醇不适用；B．对于硫醇的氧化活性，仅考虑诱导效应未考虑空间效应及硫醇在碱液中溶解度的影响。因此，华莱士的反应机理不能圆满解释实验事实。

本书编者和同事们对硫醇在碱液中氧化动力学进行了研究，其结果列于表5—5。

表5—5 硫醇均相非催化氧化动力学结果*

硫醇	反应级数	反应速度常数$k\times10^3$**
CH_3CH_2SH	0	1.52
$CH_3CH_2CH_2SH$	0	4.52
$CH_3(CH_2)_2CH_2SH$	0	6.24
$CH_3CH(SH)CH_3$	1	4.56
$(CH_3)_3CSH$	1	2.18
$CH_3(CH_2)_6CH_2SH$	1	32.3
$CH_3(CH_2)_{10}CH_2SH$	1	29.1

* 反应条件：反应温度40±0.01℃，NaOH浓度10%，用量20ml，硫醇起始浓度（C_0）为0.002M；

** k的单位：反应级数零级时为mol/min，反应级数为一级时为min^{-1}。

根据动力学结果，作者对华莱士机理进行了修正，提出了下列机理：

硫醇离解：

$$RSH+OH^-\rightleftharpoons RS^-+H_2O \tag{1}$$

硫醇负离子与氧络合：

$$RS^-+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow\frac{1}{2}RS^-\cdots O_2\cdots{}^-SR \tag{2}$$

硫醇负离子的电子转移：

$$RS^-\cdots O_2\cdots{}^-SR\longrightarrow RS\cdot\!-\!O_2^-\!-\!\cdot SR \tag{3}$$

硫醇自由基二聚：

$$RS\cdot\!-\!O_2^-\!-\!\cdot SR\longrightarrow RSSR+O_2^- \tag{4}$$

碱再生：

$$O_2^-+H_2O\longrightarrow2OH^-+\frac{1}{2}O_2 \tag{5}$$

上述反应机理可以圆满解释实验事实。

A. 对于直链低级伯硫醇，因其空间阻碍效应较小，与氧络合（即反应（2））进行得较快，反应（3）即硫醇负离子向氧进行电子转移成为整个反应的速度决定步骤。由于该电子转移是属于内球传递，因此反应对硫醇为零级。硫醇的氧化速度取决于硫醇负离子馈送电子的能力。由于烷基具有负诱导效应，随着烷基链增长，诱导效应递增。因此，对于低级直链伯硫醇，碳链越长，其负离子馈送电子的能力越强，则氧化速度越快，故有下列氧化活性顺序：

正戊硫醇＞正丁硫醇＞正丙硫醇＞乙硫醇

B. 对于仲、叔等异构硫醇，其负离子空间阻碍效应较大，RS^- 与氧络合较慢，反应（2）成为反应的速度决定步骤。此时，空间阻碍效应成为影响氧化速度的主要因素。因此，反应对硫醇为一级。虽然叔丁基的诱导效应大于异丙基，但其氧化速度是异丙硫醇大于叔丁硫醇。

C. 对于难溶于碱液的高级硫醇，因其在碱液中的溶解度很小，其反应速度的决定步骤是硫醇负离子在碱液中的浓度，即反应（1），因此，反应对硫醇为一级。正辛硫醇的氧化速度大于正十二硫醇。

2.催化氧化机理

微量过渡金属离子如 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 及其络合物对硫醇的氧化有极显著的催化作用（表5—6）。

表5—6 铜、钴、镍对乙硫醇氧化影响

催化剂		30℃的速度常数，s^{-1}	活化能E_A，kJ/mol
离子	浓度，M		
无		4.9×10^{-2}	68.7(30—50℃)
Cu^{2+}	1.0×10^{-5}	23.3×10^{-2}	18.0(20—40℃)
Co^{2+}	0.001	21.3×10^{-2}（起始）	31.4(20—40℃)
		14.7×10^{-2}（终了）	
Ni^{2+}	0.001	36.4×10^{-2}	33.5(20—40℃)

关于催化氧化硫醇的反应机理，有关文献提出了两种不同的机理：

(1) 负离子—自由基反应机理

华莱士等提出，在过渡金属离子存在下，硫醇的催化氧化按离子—自由基反应机理进行，其反应过程如下：

$$RSH + OH^- \rightleftharpoons RS^- + H_2O \quad (1)$$

$$M^{n+} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow M^{(n+1)+} + \frac{1}{2}O_2^- \quad (2)$$

$$M^{(n+1)+} + RS^- \longrightarrow RS\cdot + M^{n+} \quad (3)$$

$$2RS\cdot \longrightarrow RSSR \quad (4)$$

$$O_2^- + H_2O \longrightarrow OH^- + \frac{1}{2}O_2 \quad (5)$$

硫醇在碱液中发生离解(反应1)；过渡金属离子（M^{n+}）和氧发生单电子转移生成过氧负离子和高一价的氧化态金属正离子（$M^{(n+1)+}$)(反应2)；硫醇负离子和高价态的金属正离子发生电子转移生成硫醇自由基并使催化剂再生（反应3）；硫醇自由基发生二聚，生成二硫化物（反应4）；过氧负离子和水作用使碱再生（反应5）。其反应总的化学计量方程式为：

$$2RSH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O$$

此机理中氧的作用仅是再生催化剂。催化剂的活性取决于过渡金属离子或其络离子在低价态时馈送电子的能力和在高价态时接受电子的能力。

(2) 配位基置换机理

在研究硫醇催化氧化过程中，发现 Co、Ni、Cu 等过渡金属离子很容易和硫醇生成有颜色的络合物。此络合物在溶液中的溶解量对反应速度有很大的影响。在氧化反应中，在体系中加入RSSR成络合能力很强的CN^-明显地影响反应速度（表5—7）。

表5—7 RSSR和CN^-对硫醇氧化的影响

[RSSR]	$[CN^-]$, M	$[Co^{2+}]$, M	氧化速度$\left(\frac{d[O_2]}{dt}\right)$ (mol/l·s)
0	0	0	2.0×10^{-8}
0	0	0.001	1.77×10^{-6} (初始阶段) 4.3×10^{-8} (稳定速度阶段)
0.5	0	0.001	8.8×10^{-6} (初始阶段) 4.4×10^{-6} (稳定速度阶段)
0	0.2	0.001	6.0×10^{-7}

从表5—7中可见，反应体系中加入RSSR使初始阶段的氧化速度明显下降，但不影响稳定速度阶段。在有强络合剂CN^-存在下，氧化速度明显下降，此时反应体系中没有含硫络合物生成，产物中也没有RSSR。这些实验事实是离子—自由基反应机理所不能圆满解释的。

斯旺（Swan）等提出了配位基置换机理。在Co催化剂存在下，按下列过程进行反应：

$$Co^0[\overset{*}{X}_4(R\overset{*}{S}\overset{*}{S}R)]^{2+} + O_2 \longrightarrow Co^0[\overset{*}{X}_4RSSR)(\overset{*}{O}\overset{*}{O})]^{2+} \quad (1)$$

$$Co^0[\overset{*}{X}_4\ (R\overset{*}{S}\overset{*}{S}R)(\overset{*}{O}\overset{*}{O})]^{2+} + RS^- \longrightarrow Co^0[\overset{*}{X}_4(\overset{*}{S}R)\ (\overset{*}{O}\overset{*}{O})]^{+} + RSSR \quad (2)$$

$$Co^0[\overset{*}{X}_4\ (\overset{*}{S}R)\ (\overset{*}{O}\overset{*}{O})]^{+} + RS^- \longrightarrow Co^0[\overset{*}{X}_4\ (R\overset{*}{S}\overset{*}{S}R)]^{2+} + O_2^= \quad (3)$$

$$2O_2^= + H_2O \longrightarrow 4OH^- + O_2 \quad (4)$$

带·者是金属离子的配位原子

在反应中，金属离子和RS^-生成络合物，如有利于电子的转移，则可加速氧化反应。随着反应进行，产物RSSR的浓度增加，它作为金属离子的配位体，对RS^-进行置换，氧化则从初始阶段进行至速度稳定阶段，其中反应（2）是速度决定步骤，因此，反应对硫醇为零级。在CN^-存在时，它能和金属离子生成极稳定的络合物，使RSSR和RS^-不能发生配位

体的置换，因此氧化速度减慢。

配位基置换机理认为，RS^-的几何结构对氧化速度影响极大。R的体积越大，越难发生配位基置换，氧化速度越小，能圆满解释叔丁硫醇的氧化速度最小。

上述两种机理都不够完善，本书编者和同事们为了更结合轻质油品脱臭的实际，对均相催化氧化和非均相催化氧化的反应动力学进行了研究，提出了一个比较全面的反应机理。

A.均相催化氧化

硫醇在碱液和催化剂（磺化酞菁钴）存在下，催化氧化动力学结果列于表5—8。

表5—8 硫醇均相催化氧化动力学结果*

硫醇	初始阶段		稳定速度阶段	
	反应级数	速度常数$k\times10^{3}$**	反应级数	速度常数$k\times10^{3}$**
乙硫醇	0	15.6		
异丙硫醇	0	20.0		
正丁硫醇	0	19.4		
正戊硫醇	0	25.3		
正己硫醇	1	29.5	0	26.0
正辛硫醇	1	27.7	0	13.9
正十二硫醇	1	20.0	0	9.18
叔丁硫醇	1	13.9	0	6.03

* 反应条件：温度40±0.01℃，碱浓度10%（重），催化剂1ppm，RSH浓度0.002M。

** k的单位：零级时为mol/min，一级时为min^{-1}

由实验结果可见：

A.低级伯碱醇及异丙硫醇均相催化氧化反应对硫醇为零级，在反应过程中，无反应级数的变化。

B.六碳以上的伯硫醇及叔丁硫醇，在反应过程中发生反应级数的变化。反应初始阶段，反应对硫醇为一级。当硫醇转变约50%以后，反应进入速度稳定阶段，反应对硫醇为零级。

C.对于低级伯硫醇，催化氧化的活性顺序为$n\text{-}C_6>i\text{-}C_3\approx n\text{-}C_4>C_2$。对于高级伯硫醇和叔丁硫醇催化氧化活性顺序为：

初始阶段　　$n\text{-}C_{12}>n\text{-}C_8>n\text{-}C_6>t\text{-}C_4$

稳定阶段　　$n\text{-}C_6>n\text{-}C_8>n\text{-}C_{12}>t\text{-}C_4$

作者根据硫醇均相氧化动力学研究结果，提出了下面的反应机理。

反应的初始阶段按离子-自由基机理进行，当反应体系中，RSSR的浓度增加，有利于与催化中心络合后，反应进入速度稳定阶段，按配位基置换机理进行。此时，不同结构的硫醇，可能不发生反应级数的改变，也可能发生级数的改变。

初始阶段硫醇催化氧化，按下列方程式进行：

$$RSH+OH^-\rightleftharpoons RS^-+H_2O \qquad (1)$$

$$M^{n+} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow M^{(n+1)+} + \frac{1}{2}O_2^{=} \quad (2)$$

$$M^{(n+1)+} + RS^- \longrightarrow RS^- \cdots M^{(n+1)+} \quad (3)$$

$$RS^- \cdots M^{(n+1)+} \longrightarrow RS\cdot \quad M^{n+} \quad (4)$$

$$2RS\cdot - M^{n+} \longrightarrow RSSR + 2M^{n+} \quad (5)$$

$$O_2^{=} + H_2O \longrightarrow 2OH^- + \frac{1}{2}O_2 \quad (6)$$

对于空间阻碍效应较小的低级伯硫醇，它和金属离子络合比较容易，反应（3）不是速度决定步骤，反应（4）是决定步骤。电子转移为内球传递，因此，反应对硫醇为零级，反应速度取决于RS^-馈送电子的能力，所以低级伯硫醇的氧化活性随烷基的碳原子数目增加而增加。即

$$n\text{-}C_5 > n\text{-}C_4 \approx i\text{-}C_3 > C_2$$

空间阻碍效应较大的高级硫醇和叔丁硫醇难和金属络合。表5—9列出丁硫醇各异构体和Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}生成络合物的差异。

$$n\text{-}C_6 > n\text{-}C_8 > C_{12} > t\text{-}C_4$$

表5—9 不同金属离子和丁硫醇的络合

硫醇	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
正丁硫醇	+	+	+
异丁硫醇	+	+	+
仲丁硫醇	+	+	*
叔丁硫醇	+	−	−

+—生成络合物；*—生成少量络合物；−—不生成络合物。

由此可见，空间阻碍较大的硫醇较难和金属离子络合，因此，反应（3）成为速度决定步骤，反应对硫醇为一级。空间阻碍效应越大，反应速度越小。其氧化活性顺序为：

当反应进入速度稳定阶段，反应按下列方程式进行：

$$M^{n+}[\overset{*}{X}_4\ (R\overset{**}{S}SR)]^{n+} + O_2 \longrightarrow M^{(n+1)+}[\overset{*}{X}_4(R\overset{**}{S}SR)(\overset{*}{O}O)]^{n+} \quad (7)$$

$$M^{(n+1)+}[\overset{*}{X}_4\ (R\overset{**}{S}SR)(\overset{*}{O}O)]^{n+} + RS^- \longrightarrow M^{(n+1)+}[\overset{*}{X}_4\ (\overset{*}{S}R)(\overset{*}{O}O)]^{n+} + RSSR \quad (8)$$

$$M^{(n+1)+}[\overset{*}{X}_4\ (\overset{*}{S}R)(\overset{*}{O}O)]^{n+} + RS^- \longrightarrow M^{n+}[\overset{*}{X}_4\ (R\overset{**}{S}SR)]^{n+} + O_2^- \quad (9)$$

$$O_2^{=} + H_2O \longrightarrow 2OH^- + \frac{1}{2}O_2 \quad (10)$$

根据斯旺等的研究，反应（8）是速度决定步骤，因此反应对硫醇为零级。对于低级伯

硫醇没有发生级数的改变。对于高级硫醇则从初始阶段的一级改变为稳定阶段的零级。且空间阻碍效应越大，越难发生配位基的置换，反应速度越小，所以其氧化活性顺序为：

$$n\text{-}C_6 > n\text{-}C_8 > n\text{-}C_{12} > t\text{-}C_4$$

B．非均相催化氧化

在轻质油品催化氧化脱臭中，常是在油碱两相共存的条件下氧化，为此，本书编者和同事们对硫醇在油碱两相共存下的催化氧化动力学进行了研究，结果列于表5—10。

表5—10　硫醇非均相非催化氧化及催化氧化反应动力学结果

硫　醇	非催化氧化		催化氧化		在1N NaOH溶液中溶解度，M
	反应级数	速度常数$k\times10^3$	反应级数	速度常数$k\times10^3$	
正丙硫醇	1	20.1	1	117.2	完全溶解
正丁硫醇	1	10.2	1	22.8	完全溶解
正戊硫醇	1	12.2	1	25.7	3.15
正己硫醇	1	4.46	1	23.7	0.80
正辛硫醇	1	2.20	1	12.3	0.055
正十二硫醇	1	1.33	1	5.31	——
叔丁硫醇	1	2.54	1	16.5	——

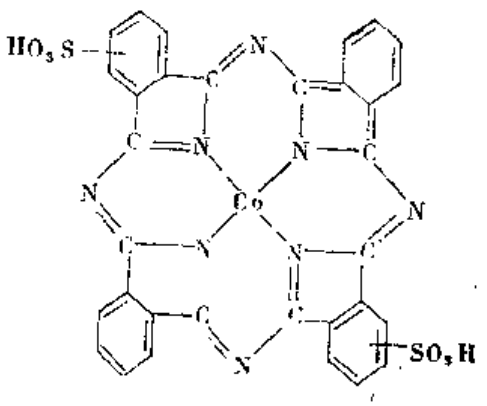
由表5—10可见：(1) 在油碱两相共存下的非均相氧化，不论是非催化氧化或催化氧化，反应对硫醇均为一级；(2) 随着硫醇的碳原子数目增加，在碱液中的溶解度下降，反应速度减慢。

比较硫醇在均相和非均相的催化氧化，低级伯硫醇在均相中反应对硫醇为零级改变为在非均相的一级。高级硫醇和叔硫醇未出现级数的变化，反应速度与硫醇在碱液中的溶解有关。因此，可认为：在油碱两相共存时，反应速度决定步骤是硫醇向碱相的转移。因为催化剂存在于碱中，而且在碱相中氧的浓度比在油中的浓度大得多。由于氧化速度取决于硫醇负离子在碱液中的数量和活性，硫醇在两相中的浓度受到分配系数的限制，当不能提供足够数量的RS^-时，RS^-的浓度便成为影响反应速度的主要因素，使反应机理发生变化。所以可以认为，在油碱两相共存下的催化氧化，反应速度决定步骤为硫醇自油相转移到碱相。因此，在脱臭过程中要提高脱臭率，关键在于增加硫醇在碱液中溶解度。

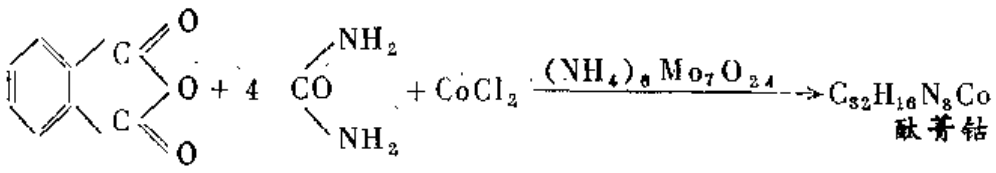
三、Merox脱臭催化剂

在工业上，梅洛克斯法脱臭中使用最多的便化剂是磺化酞菁钴和酞菁钴。磺化钛菁钴有一磺钛菁钴、二磺钛菁钴、四磺钛菁钴等，聚钛菁钴有线型和网型两种结构。

磺化酞菁钴的合成，最常用的方法是先合成酞菁钴，然后将酞菁钴在一定条件下磺化。合成酞菁钴常是以邻苯二甲酸酐、尿素和氯化钴为原料，以钼酸铵为催化剂制得：

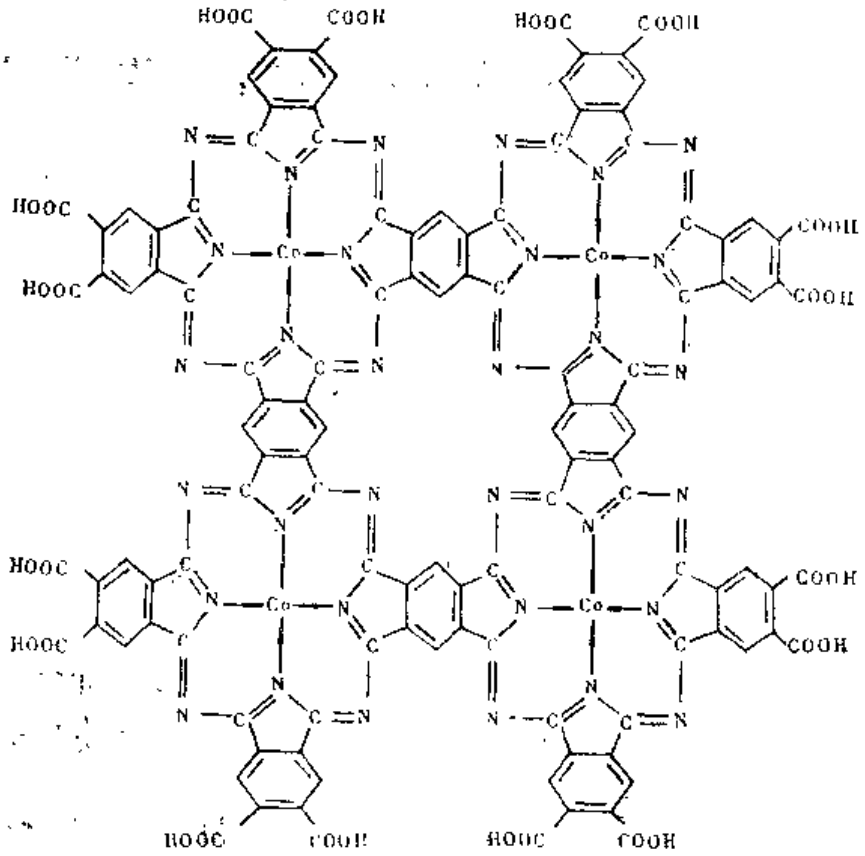


二磺酞菁钴

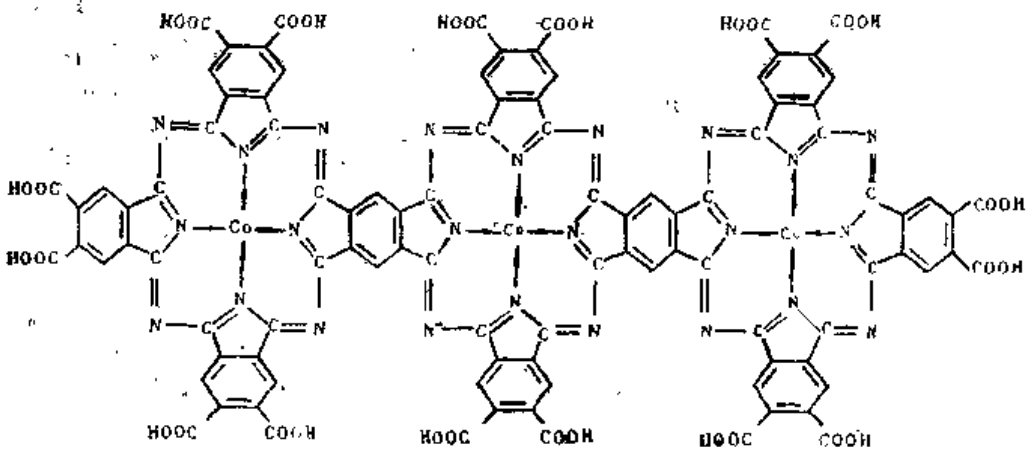


$$+4CO_2+8H_2O+2HCl$$

酞菁钴



网状四聚酞



线状三聚酞菁钴

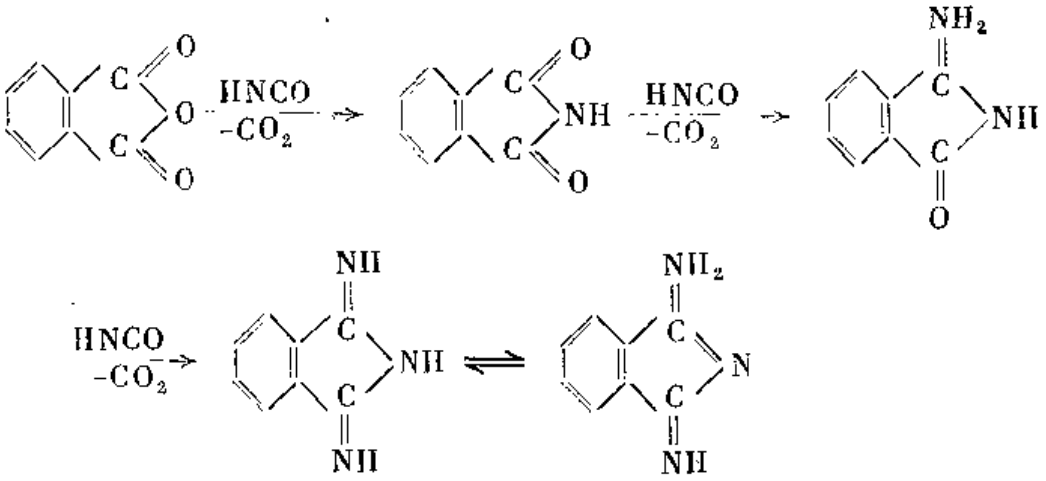
所得酞菁钴再用25%发烟硫酸磺化，即可得磺化酞菁钴。控制反应条件可以制得不同磺酸基数目的磺化酞菁钴。

合成酞菁钴的反应过程如下：

反应开始阶段，在钼酸铵的作用下，尿素受热分解成氨和异氰酸：

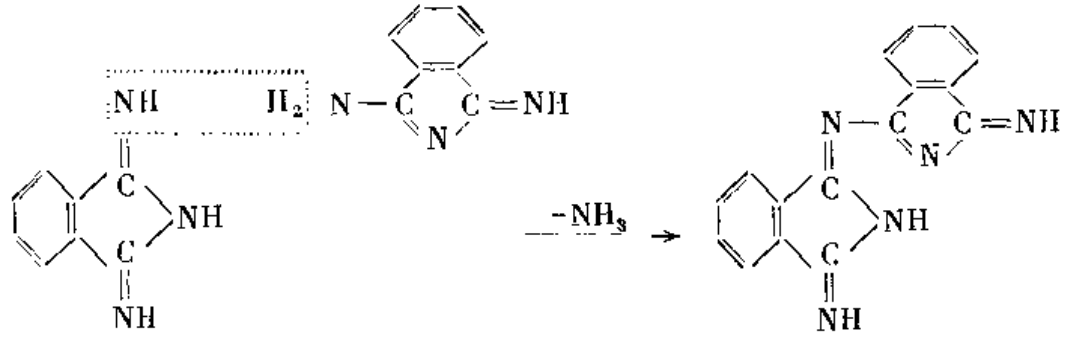
$$H_2NCONH_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{钼酸铵}} NH_3 + HNCO$$

邻苯二甲酸酐与异氰酸反应：

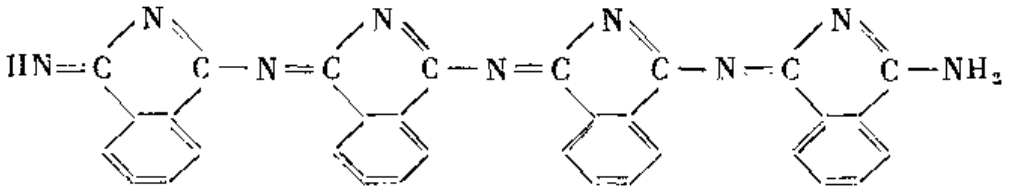


1，3-二亚氨基异吲哚啉　　1-氨基-3-亚氨基异吲哚啉

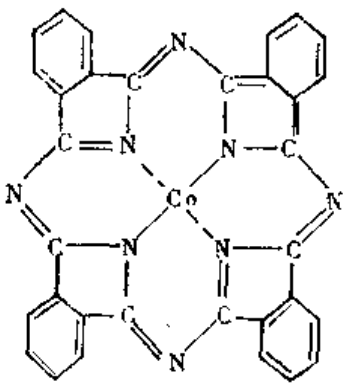
异吲哚啉聚合：



由二元缩聚物再缩合成四元缩聚物：



四元缩聚物在$CoCl_2 \cdot 6H_2O$存在下，脱 NH_3 闭环进一步缩合成酞菁钴：



用酞菁钴磺化的方法制备磺化酞菁钴，由于使用大量的硫酸，操作不安全，且还有大量废酸液排出。最近几年又发展了一种新的合成方法：用4-磺邻苯二甲酸酐、尿素、硫酸钴及邻苯二甲酸酐为原料合成磺化酞菁钴。此法不仅避免了磺化工艺，而且还能准确控制磺酸基的含量。

聚酞菁钴的合成方法与酞菁钴相同，只是用均四苯甲酸二酐代替邻苯二甲酸酐。

除酞钴菁外，其他金属的酞菁化合物也可以用作催化剂，但活性不如酞菁钴（见表5—11）。

表5—11 各种金属酞菁的催化作用*

催 化 剂	氧化前S_{RSH} (ppm)	氧化后S_{RSH} (ppm)	转化率(%)
无	501	493	1.59
酞菁钴	501	0	100
酞菁铜	501	0	100
酞菁铁	501	7	98.6
酞菁锰	501	4	99.2
酞菁镍	501	3	99.4
酞菁钒	501	9	98.2

* 反应条件：正丁硫醇溶解于正庚烷中，200ppm催化剂，1N NaOH（油碱比0.1），27℃，振荡10分钟。

对比Co、Cu、Ni、Fe等金属离子的催化活性，其活性顺序为 Co>Cu>Ni>Fe。这是由于这几种过渡金属离子低价态转变为高价态对，电子排布变化不同。

$$Co \longrightarrow Co^{2+} \longrightarrow Co^{3+}$$

亚层电子排布 $3d^74s^2$ $3d^7$ $3d^6$

$$Cu \longrightarrow Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+}$$

亚层电子排布 $3d^{10}4s^1$ $3d^{10}$ $3d^9$

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} \longrightarrow Ni^{3+}$$

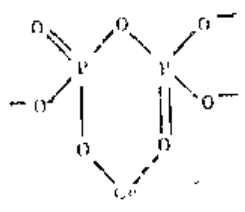
亚层电子排布 $3d^84s^2$ $3d^8$ $3d^7$

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$

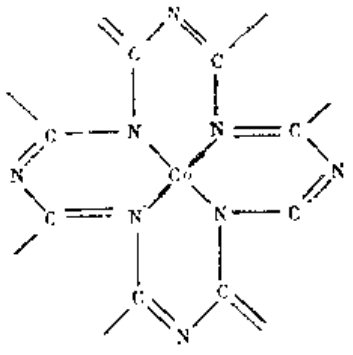
亚层电子排布 $3d^64s^2$ $3d^6$ $3d^5$

量子力学原理认为：亚层的全充满（$3d^{10}$）和半充满($3d^5$)为最大稳定状态，因而 Fe^{2+}（$3d^6$）可以容易氧化为 Fe^{3+}（$3d^5$），但 Fe^{3+} 却较难还原为 Fe^{2+}，催化活性较低。而 Co^{2+}氧化为Co^{3+}，Co^{3+}还原为Co^{2+}都较容易，所以活性较高。

华莱士使用不同钴化合物为催化剂氧化丁硫醇，发现以焦磷酸钴为催化剂时，在2M 的NaOH水溶液中，温度为23.5±0.2℃，氧化120分钟，硫醇转化率为98%，而使用磷酸钴，硫醇转化率仅为18%，酞菁钴和焦磷酸钴的催化活性相近。这是因为焦磷酸钴和酞菁钴中，钴离子和配位体生成一个六员环结构：



焦磷酸钴



酞菁钴

六员环结构使正离子氧化态稳定，提高了它向氧馈送电子的能力，因此，催化活性较高。

四、Merox脱臭的新发展

传统的梅洛克斯脱臭虽然有很多优点，但是也有很大不足之处：A.在传统的梅洛克斯脱臭中，需要大量的无机碱液，当催化剂失效后，有一定的废碱排出，增加了炼厂处理三废的负担；B. 传统的梅洛克斯液-液法脱臭，对含有较高分子量硫醇的油品，如煤油等，脱臭效果很差。

目前，对轻质油品脱臭的研究，主要是在降低碱耗和提高对难脱臭油品的脱臭效果这两方面进行。A. 加入极性溶剂，在液-液法脱臭中，常加入二甲亚砜、二氨基乙醇、二乙二醇、烷基酰胺等极性溶剂到碱液中，促进高级硫醇的氧化。B. 提高催化剂的活性。以高聚物如季铵化聚苯乙烯，聚丙烯多烯多胺等为载体，可以提高磺化酞菁钴的催化活性。C. 加入活化剂提高脱臭率。在固定床法脱臭中加入活化剂，提高难以脱臭油品的脱臭率。

本书编者和同事们，使用活化剂，发展了液-固-活化剂脱臭和无碱液脱臭，降低了碱耗，并扩大了脱臭油品的范围，提高了脱臭率。

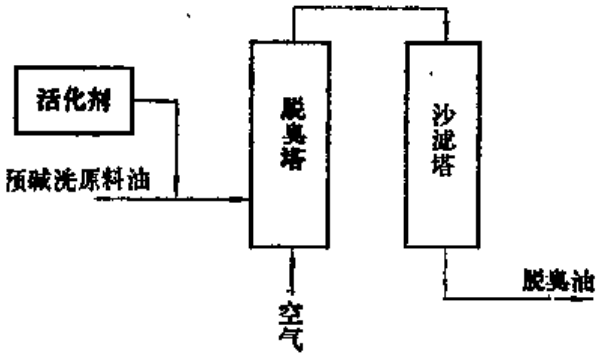


图5—11 无碱脱臭工艺流程

第六章　脱硫及油品安定性

第一节　从石油馏分中除去和分出含硫化合物的方法

石油产品的脱硫包括两个内容，一是在不改变含硫化合物结构的条件下，将其从油品中分出并加以利用，即硫化物的分离；二是破坏或改变含硫化合物的结构，使硫以硫化氢或别的形式分出，即脱除。

硫化物的分离，是一件困难的事。前面叙述过的用重金属氧化物、重金属盐分离硫醇，用生成络合物、锍盐的方法及用氧化硫醚成亚砜的方法分离硫醚，色谱分离硫化合物等还处在研究阶段，工业上已实现的是用碱液抽提硫醇，硫酸水溶液抽提硫醚。

破坏性脱硫又分加氢精制和非加氢精制两种。前面已叙述的催化氧化脱硫醇，亚铅酸钠法脱硫醇等都是非加氢精制。处于研究阶段的非加氢方法还很多，如金属钠脱硫、光脱硫等。下面只补充说明几种工业上已采用的脱硫方法。

一、加氢脱硫

从各类石油产品中除去硫化合物的最有效方法是加氢精制。加氢精制的流程和催化剂的选择取决于含硫化合物的组成及其在石油产品中的含量。过程的温度一般在350—450℃，压力为7—8MPa。催化剂是下列金属的氧化物或硫化物：钴、钼、钨、镍、铁。载体用三氧化铝，用得最多的催化剂是Co—Mo—Al_2O_3型，其中MoO_3含量12—19%（重量），Co含量为2.2—3.5%（重量）。

由于C—S键、S—S键键能比C—C键小（表6—1），在加氢精制时，C—S键几乎可以定量地全部断开，而无明显的烃类裂解反应。C—N键、C—O键键能比C—S键大，因此加氢脱硫比脱氮，脱氧都要容易。例如在一般的加氢精制条件下（Co—Mo—Al_2O_3催化剂，380℃，11.4MPa），脱硫反应活化能为15.9kJ/mol，而脱氮反应活化能高达84kJ/mol。

表6—1　各种键键能，kJ/mol

键	C—C	C—S	S—S	C—N	C—O
键　能	346	272	226	305	358

1.硫化物加氢反应

石油产品中各种硫化合物加氢精制时发生的反应如下：

1）硫醇加氢生成硫化氢和相应的烃：

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

当条件缓和或氢不足时，也会生成烯烃和硫醚：

$$2RS + H_2 \longrightarrow R'CH{=}CH_2 + 2H_2S + RH$$

$$2RSH \longrightarrow R-S-R + H_2S$$

2）硫醚加氢首先生成硫醇，硫醇进一步加氢生成饱和烃：

$$RSR + H_2 \longrightarrow RSH + RH$$

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

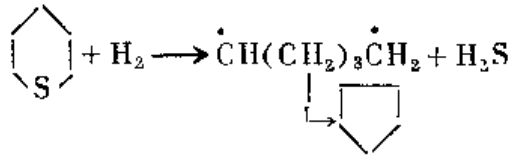
3）二硫醚加氢时首先分解生成硫醇，再进一步脱硫生成烷烃。当条件缓和时，也可以在反应产物中发现有硫醇存在：

$$RSSR + H_2 \longrightarrow 2RSH \xrightarrow{2H_2} 2RH + 2H_2S$$

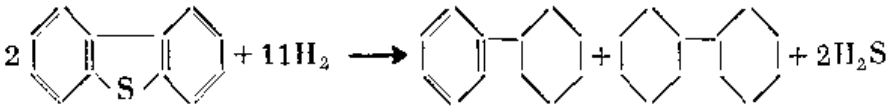
$$\downarrow$$

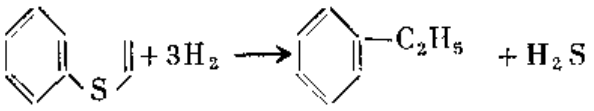
$$RSR + H_2S$$

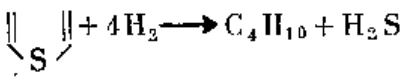
4）环硫醚的加氢反应与烷基硫醚相似

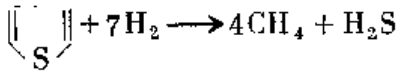


5）噻吩和苯并噻吩加氢产物除烷烃和硫化氢外，还有环烷烃和芳香烃。

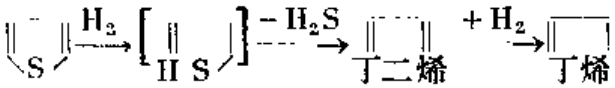








噻吩环加氢不经过  中间生成物，而是首先在C—S键断开生成丁二烯，因丁二烯加氢生成丁烯的反应速度很快，所以在反应产物中不存在丁二烯。



各反应的相对速度（$Co-Mo-Al_2O_3$，催化剂）如下：

噻吩 ⟶ 丁二烯　　80

丁二烯 ⟶ 混合丁烯 >160

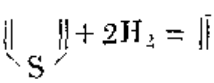
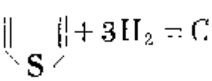
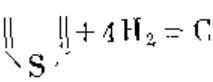
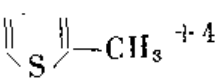
丁烯 ⟶ 丁烷　　20

噻吩衍生物中，芳香环愈多，加氢时反应能力愈低。

2.硫化物加氢脱硫热力学可能性

各种含硫化合物加氢反应热力学数据见表6—2。

表6—2 硫化合物加氢反应自由能和平衡常数

	反应	298.16K		1000K	
		ΔG^0, kJ/mol	lgK	ΔG^0, kJ/mol	lgK
硫醇和硫酚	$CH_3SH + H_2 = CH_4 + H_2S$	−79.59	+13.934	−78.00	+4.0721
	$C_2H_5SH + H_2 = C_2H_6 + H_2S$	−66.69	+11.676	−65.23	+3.4054
	$C_3H_7SH + H_2 = C_3H_8 + H_2S$	−59.33	+10.386	−57.78	+3.0164
	$C_6H_5SH + H_2 = C_6H_6 + H_2S$	−36.17	+6.338	—	—
硫醚	$CH_3SCH_3 + 2H_2 = 2CH_4 + H_2S$	−143.35	+25.097	−100.63	+5.2535
	$C_2H_5SC_2H_5 + 2H_2 = 2C_2H_6 + H_2S$	−116.60	+20.414	−124.85	+6.5180
	$CH_3—S—i\text{-}C_3H_7 + 2H_2 = CH_4 + C_3H_8 + H_2S$	−121.50	+21.271	−167.09	+6.9748
硫杂噻吩		−3.35	+0.630	+40.78	−2.1289
		−84.03	+14.714	+39.77	−2.0765
		−171.82	+30.008	+48.86	−2.5508
		−164.79	+28.850	+59.83	−3.1235

在298.16K和1000K下，对于硫醇和硫醚的加氢，热力学的条件有利于硫裂解为H_2S。杂环化合物较为复杂，如噻吩和甲基噻吩，它们的加氢仅可能在低温下进行。在1000K下，平衡有利于逆反应，即脱氢。

在常温下，所有含硫化合物都有可能加氢生成烷烃和硫化氢。因为加氢是放热反应，平衡常数随温度升高而降低（表6-3）。但因为在加氢精制条件下，除噻吩外，平衡常数都远大于1，因而都不受化学平衡限制。

从表6—3中可见，在加氢精制条件下，含硫化合物加氢脱硫转化为相应的烃和H_2S的平衡常数$\lg K_p$均大于1，也就是说，在有相当化学计量的氢气存在下，这些反应都能够进行到底。但噻吩加氢脱硫平衡常数随温度升高下降比较明显，高温下，噻吩难于加氢，在不很高的温度下可以达到较高的转化深度（表6—4）。

3.硫化物加氢脱硫动力学

含硫化合物加氢的动力学与分子结构有很大关系，各类含硫化合物加氢反应速度顺序为：

硫醇＞二硫化物＞硫醚≈硫杂环烷＞噻吩

有机硫化物当中，芳香环或环烷环数目增多，其稳定性就增强，脱硫难度就大。假如以二苯并噻吩的加氢裂解速度为1个单位，那么其它各类含硫化合物的相对加氢速度如下：

表6—3 含硫化合物加氢脱硫反应的平衡常数 $\lg K_p$

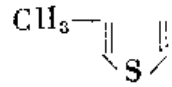
反应	平衡常数$\lg K_p$		
	500K	700K	900K
$CH_3SH + H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2S$	8.37	6.10	1.69
$CH_3CH_2SH + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2S$	7.06	5.01	8.84
$CH_3CH_2CH_2SH + H_2 \longrightarrow C_3H_8 + H_2S$	6.05	4.45	3.52
$CH_3SCH_3 + 2H_2 \longrightarrow 2CH_4 + H_2S$	15.68	11.41	8.96
$CH_3—S—C_2H_5 + 2H_2 \longrightarrow CH_4 + C_2H_6 + H_2S$	12.52	9.11	7.13
	8.79	5.26	3.24
	9.22	5.92	3.97
	12.07	3.85	−0.85
	11.27	3.17	−1.13

表6—4 不同温度压力下噻吩加氢平衡转化率(%)

温度 K	压力，MPa			
	0.1	1.0	4.0	10.0
500	99.2	99.9	100.0	100.0
600	98.1	99.5	99.8	99.8
700	90.7	97.6	99.0	99.4
800	68.4	92.3	96.6	98.0
900	28.7	79.5	91.8	95.1

噻吩衍生物和二芳基硫醚	1.0—2.0
烷基硫醚（伯）	3.2
烷基硫醚（仲）	4.3—1.4
硫杂环戊烷及其衍生物	3.8—4.1
二苄基硫醚	7.0
硫醇	7.0

同一类含硫化合物以及异构物之间的加氢转化速度区别并不大。

在加氢精制条件下，单体含硫化合物的加氢脱硫反应是一级反应，石油馏分中各种含硫化合物的加氢速度和单体化合物的相对加氢速度基本上是一致的。所以窄石油馏分加氢脱硫过程也属于一级反应，其速度方程为：

$$\ln\frac{P_s}{{}^*P_s}=k_{P_HP_O}\cdot\tau$$

式中 P_s、${}^*P_s$——含硫化合物在加氢产物和原料中的分压；

$k_{P_HP_O}$——该温度、该氢分压和原料蒸汽压下的速度常数；

τ——接触时间。

实验证明，对窄馏分，在脱硫深度达95%时，此方程能很好的描述过程的速度。但宽馏分加氢过程不能引入一级反应，因为含硫化合物的反应能力不同。在这种情况下，反应能力强的含硫化合物很快参加反应，因而随这些组分被脱除，反应速度常数逐渐减小。许多试验表明，在一些情况下，可以用对硫含量是二级反应的速度方程来描述加氢过程。

$$\frac{S_0-S}{S}=k\frac{1}{V}$$

式中 S_0——原料中硫含量，%；

S——产品中硫含量，%；

k——反应速度常数；

V——空速，h^{-1}。

但是二级反应方程不适用所有原料，因为根据原料中所含硫化物类型不同，脱硫反应速度方程可能有不同形式，其中之一例如有下式：

$$\omega=kS^w$$

其中 n 可大于或小于 2。

对氢浓度来说，加氢脱硫反应可有不同级数，这与原料性质和操作情况有关。如果原料是气相，脱硫速度随压力升高而增大。但当氢分压高于3—3.5MPa，反应对氢气变为零级，因为这时催化剂表面已被氢饱和。如果原料是液相，或部分原料是液相，那么，氢气经过液膜向催化剂表面的传递过程可能成为过程的控制步骤。在这种情况下，一直到很高的氢分压，反应级数对氢浓度都是一级。氢气向催化剂表面的扩散速度与液膜厚度和氢在液膜的溶解度有关。所以，加氢脱硫（精制）过程一直到氢压高达10MPa，反应对氢都是一级。

4.含硫化合物加氢脱硫选择性

加氢精制是一个相当复杂的过程，其目的主要是脱硫、脱氮。但又可能有其它一些相互竞争的反应发生，如苯环加氢、烯烃加氢及C—C键断裂的烃裂解。由于S—C 键弱，选择适当的温度可避免 C—C 键断裂。又由于苯环加氢和噻吩加氢的速度相差较大，以致于选择每一种催化剂都可以几乎完全定量地使噻吩加氢而不破坏或者最少破坏苯环，其中选择性最好的催化剂是$CoMoO_4/Al_2O_3$。但要避免烯烃加氢就比较困难了。因为含硫化合物和烯烃互相阻止其转化。

在加氢精制条件下，研究庚烯和噻吩加氢的相互关系时得到下面的结果：

在无噻吩存在时，C_7烯烃的加氢速度服从下列方程：

$$r_O=k_OP_H\left(\frac{P_O}{P_H}\right)^m \qquad (1)$$

$$m = 0.35\ (250℃)\ 和 0.55\ (375℃)$$

在烯烃和噻吩一起转化时，得到下列方程：

250℃时

$$r_O = \frac{k_1 P_O^{0.5} P_H^{0.9}}{P_T^{0.2} P_n^{0.9}} \tag{2}$$

$$r_T = \frac{k_2 P_T^{1.5} P_H^{0.3}}{P_O P_H} \tag{3}$$

375℃时

$$r_O = \frac{k_3 P_O P_H}{P_T^{0.3} P_n^{0.3}} \tag{4}$$

$$r_T = \frac{k_4 P_T^{0.8} P_H^{0.3}}{P_n^{0.4}} \tag{5}$$

式中 r_O、r_T——C_7烯烃和噻吩的转化速度；

k_0，k_1，k_2，k_3，k_4——反应速度常数；

P_O、P_H、P_T、P_n——烯烃、氢、噻吩和烷烃的分压。

在方程（5）中，分母省去了烯烃的分压，这是因为$P_O^{0.04} \approx 1$。

从这些方程的比较中可以看到，噻吩的存在对烯烃加氢速度有影响。250℃时，烯烃的加氢速度由于存在噻吩是增加的，370℃时则是减小的。随温度升高，噻吩开始阻止烯烃的转化；另一方面，随温度升高，两个反应的速度几乎以相同的程度改变。因此改变温度不可能达到对某一个反应的选择。总之，条件的变化不可能或者很难保证在烯烃不加氢时，实现噻吩的完全转化。很早就发现，裂化汽油的加氢脱硫在很大程度上降低了溴价，就是这个道理。为此，在工业上采取两个办法以尽可能多地保存烯烃：其一是使过程在高温下进行，在热力学上对保存烯烃有利，如页岩油加氢，用$CoMoO_4/Al_2O_3$催化剂，压力为2—2.5MPa，温度为440—530℃；其二是选择较温和的条件，如选用中压，即3MPa左右，对WS_2+NiS催化剂，压力可降为0.5MPa。这样，烯烃加氢速度降低比含硫化合物氢解速度降低要多。

5.金属催化剂上加氢脱硫机理

一般认为，由于硫原子上有未共用电子对，硫化合物很易吸附在催化剂表面上，这就减弱了S—C键，并造成游离基脱附。在催化剂表面上的氢进一步还原游离基为相应的烃。可以简单地将此机理表示为：

$$R—S—R + M \longrightarrow R\cdot + RS—M$$

$$R\cdot + H\ (吸附了的) \longrightarrow RH$$

$$RS—M + H \longrightarrow RH + M + H_2S$$

在没有氢存在时，游离基有可能相互作用：

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R—R$$

或者可能生成烯烃：

$$RCH_2CH_2\cdot \longrightarrow RCH=CH_2 + H\cdot$$

加氢脱硫在工业上已是一个成熟的过程，读者可参看有关系统论著。

二、硫酸精制

通常是用96%—98%的硫酸和发烟硫酸磺化的方法来精制石油馏分。硫化氢在浓硫酸作用下，氧化析出元素硫，元素硫可溶于精制油品中，影响产品性能：

$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + 2H_2O + SO_2$$

因此，酸洗前应预碱洗，洗去H_2S。

硫醇与硫酸既有磺化也有氧化作用：

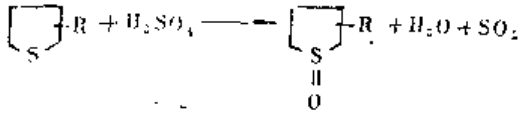
$$RSH + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} RS \\ HO \end{matrix}\!\!>SO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} RS \\ HO \end{matrix}\!\!>SO_2 + RSH \longrightarrow \begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!>SO_2 + H_2O$$

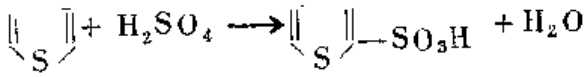
$$\begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!>SO_2 \xrightarrow{\text{加盐}} \begin{matrix} R-S \\ | \\ R-S \end{matrix} + SO_2$$

硫醚、二硫醚和硫杂环戊烷，溶于硫酸中，硫醚被硫酸氧化为亚砜：

$$R-S-R' + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{RSR'} + H_2O + SO_2$$



噻吩与硫酸作用，磺化生成噻吩磺酸：



磺化、氧化产物都进入酸渣。水解磺化酸渣，可以回收部分含硫化合物。但此法无选择性，要损失部分烃类，不可能全部分离回收硫化合物。

三、吸附剂脱硫

由于烃类和含硫化合物的极性不同，可利用吸附剂选择性地对硫化合物进行吸附。常用的吸附剂有硅酸铝、硅胶、阳离子交换树脂等。分子筛也是一种吸附剂，但它是利用分子直径不同除去硫化合物。如我国目前采用的13X分子筛，其单元晶包的化学组成是：

$$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot 264H_2O$$

它是由SiO_4四面体和AlO_4四面体的三维骨架所组成，晶包中的阳离子可以同另一种阳离子进行离子交换。钠型13X分子筛用$CuCl_2$水溶液进行离子交换，使75—90%的钠阳离子被铜离子置换而变为Cu—13X分子筛。阳离子的大小和在晶格中的位置决定了结晶中孔的大小。X型分子筛的结构中存在碱金属离子时，有效孔径为0.9—1.1nm，若存在碱土金属时，有效孔径为0.8—0.9nm。因此当用Cu—13X分子筛时，直径小于0.9nm的分子均可通过。一般汽油、煤油中硫醇、硫醚等分子直径均小于0.9nm。用活化后的Cu—13X分子筛可以选择性地吸附硫醇、硫酚。分子筛较适宜处理轻质原料如液化汽、烷基化原料、丙烯、丁烯等，也有用于处理喷气燃料。

为了选择性能良好的吸附剂，需要研究静态条件下吸附剂的活性和动态条件的吸附动力学。

在静态条件下的吸附活性可用一定温度下达到平衡时吸附剂的吸附量来表示，可按下式计算：

$$x_g = \frac{(C_0 - C)\cdot G}{G_{吸}}$$

式中 x_g——吸附量，g/g吸附剂；

C_0、C——在原始和平衡时被吸附物质的浓度，g/g；

G——溶液量，g；

$G_{吸}$——吸附剂量，g。

图6—1是几种吸附剂对苏联罗马兹金原油140—280℃馏分中的硫化合物的静态吸附试验结果。

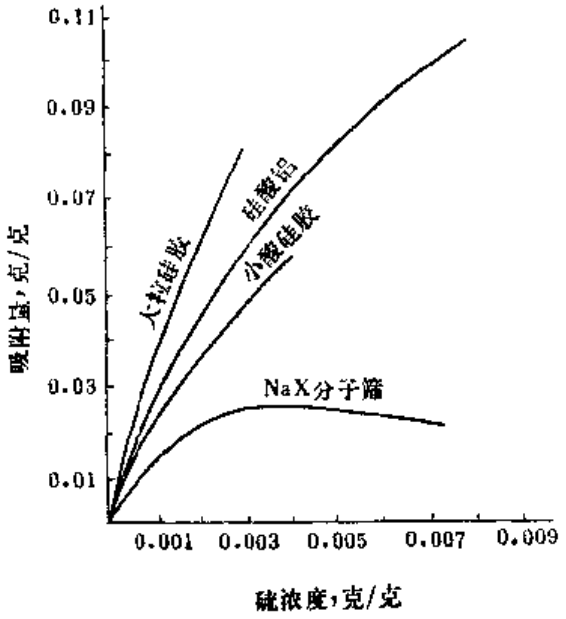


图6—1 硫化物静态吸附试验

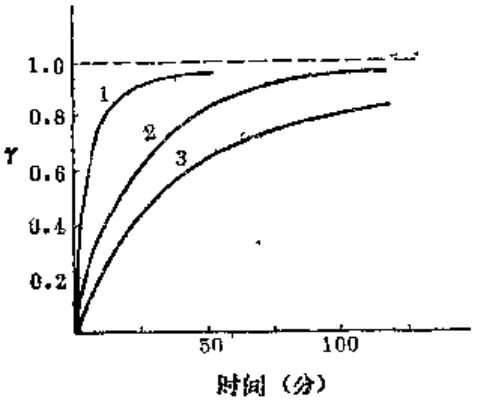


图6—2 硫化合物相对吸附与接触时间的关系
1—硅酸铝，Φ0.5～1.0mm；2—硅酸铝，Φ4mm；3—大粒硅胶，Φ0.5～1.0mm。

图6-1表明对于该特定的石油馏分，大粒硅胶吸附能力最强，NaX分子筛吸附能力最小，这可能是NaX分子筛的孔径比这个馏分中含硫化合物分子要小，硫化合物有可能是环状结构。

静态吸附活性仅仅是选择吸附剂的一个标准，还需结合吸附动力学的研究。吸附动力学的研究主要是在一定条件下测定相对吸附系数与吸附时间的关系。相对吸附系数

$$\gamma = \frac{a_t}{a_\infty}$$

式中 a_t——时间 t 时的吸附量；

a_∞——平衡吸附量。

从图6—2中可以看到，颗粒直径0.5～1.0mm的硅酸铝催化剂在8分钟内即可达到吸附平衡。而要使$\gamma = 0.95$，硅胶需要90分钟，硅酸铝只需30分钟，因此从吸附动力学观点来看，选择硅酸铝催化剂是合适的。

总之，不同吸附剂对不同石油馏分的含硫化合物有很不同的吸附选择性，需要结合静态吸附活性和吸附动力学的研究才能选出合适的吸附剂。

以上几种是工业上已经采用的脱硫方法。

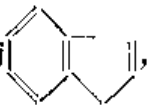
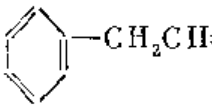
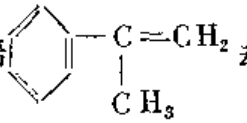
第二节　轻质油品的不安定性

轻质油品的不安定性是工业生产中长期以来存在的问题，至今仍在研究其原因及解决的办法。由于大量加工含硫原油，并用来生产二次加工油品，使这个问题更严重了。轻质油品不安定性的表现是在贮存过程中或者在发动机的高温工作条件下生成胶质和不溶沉渣，油品颜色变深甚至变黑，严重腐蚀金属。胶质及沉渣会引起发动机燃料系统的堵塞、粘结、磨损以及燃烧室结炭。

油品的安定性首先决定于油品本身的化学组成，特别是非烃的影响，在某些情况下有关键作用。其次，油品贮存的条件及工作条件，其中主要是氧，金属催化剂及高温条件影响极大。

从实践中观察到：凡低硫原油的直馏油及不含烯烃、含硫少的裂化油安定性较好；而含硫原油二次加工产品由于含烯烃多，含硫、含氮高，安定性较差。

一、烃类化合物对油品安定性的影响

轻质油品中的烃类，主要有正构烷烃、异构烷烃、环烷烃和取代的芳烃。各类烃的含量依原油的性质及其加工方法而有很大差别。对喷气燃料来说，最有代表性的平均组成是正构烷烃占25%，异构烷烃占25%，环烷烃为30%，取代的芳烃20%。这几类烃是较为稳定的，即使在高温下（540℃以下）对沉淀生成的速度影响很小。烯烃对沉淀生成影响较大，大多数烯烃，促进燃料沉淀的生成，甚至在低温下也有很大影响。但是烯烃的结构不同，对沉淀生成的作用是很不相同的。单烯烃和环状单烯烃，如十二烯、环已烯等对燃料安定性影响不大，而芳基取代的单烯烃如茚  ，大大促进沉淀的生成；烯基苯  不变质，而α-甲基苯乙烯  却能使低温沉淀速度大大提高，这对储存安定性是极为不利的。对于二烯烃来说，结构的影响极大，如α-ω-二烯，1,8-壬二烯，1,7-辛二烯在150～500℃能使燃料急剧变质；环二烯，1,3-环已二烯却很稳定。单个乙炔，1-癸炔是极不稳定的。

二、含硫化合物对油品安定性的影响

油品的安定性，特别是高温稳定性问题，原来以为主要是氧的作用，以后对于脱氧燃料进行稳定性研究才发现极少量杂质如非烃、金属等有极为重要的影响。非烃在油品中的含量很小，通常为0.03—5.0%，但作用却很大。其中又以含硫化合物更甚。无论对低温储存安定性和高温热稳定性，都有明显地促进胶质沉淀生成的倾向。

硫化合物类型不同、活性是不同的，即使同一类型不同分子结构的硫化合物，反应活性也不尽相同。例如表6—5的五类硫化物中，只有缩合噻吩不增加脱氧燃料沉淀生成的速度。其它的一些试验也证明，各类硫化合物中，硫醇特别是苯硫酚最能加速燃料沉淀的生成。从图6—3中也可看到，极少量的硫醇就能使燃料温度稳定性变坏，每增加0.0001%的硫醇，增加沉淀

1.5mg/100ml。硫醚和噻吩对燃料热稳定性的影响是相似的，当硫醚硫（或噻吩硫）浓度小于0.20%时，对燃料热稳定性无影响；超过0.25%使稳定性大大变坏。对胜利焦化汽油不安定成分的分析试验也得到类似的结果（图6-4）。从图6-4中可看到噻吩对汽油贮存中生成胶质没有影响，危害最大的是苯硫酚。

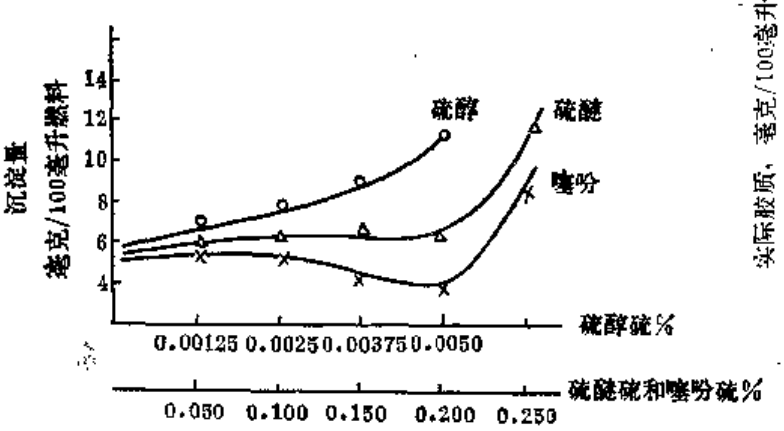


图6-3 含硫化合物与燃料热稳定性关系

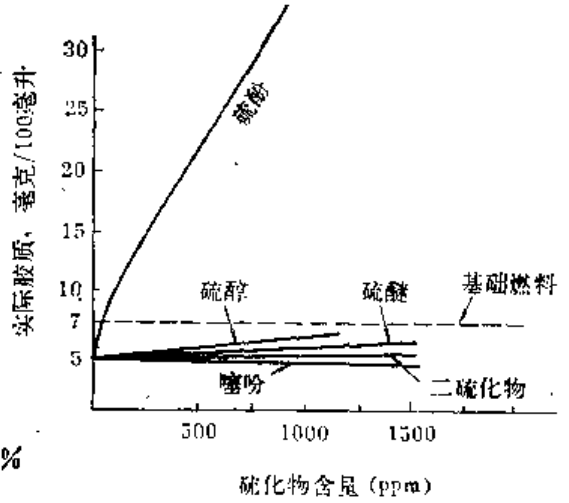


图6-4 不同硫化合物对胶质生成的影响

总之，除噻吩外，其它各类含硫化合物——苯硫酚、硫醇、硫醚、多硫醚等均能促进燃料生成沉淀的速度。其中以苯硫酚影响最大，元素硫初期会增加可溶性胶质，贮存过程中加速沉淀的生成。

由于实验条件不同，基础油化学组成各异，因而不同的工作者所得结果并不完全一致。例如有人认为，烷基硫醚对胶质生成没有影响。个别伯碳硫醇还可以起安定作用，是一种缓和的抗氧剂。石油硫醚在较低温度下具有很大的氧化倾向，其氧化产物——亚砜具有某种抑制烃氧化的作用。

此外，由于燃料中还含有其它化合物，特别是含氮、含氧化合物和烯烃等，含硫化合物和这些物质之间也会发生复杂的化学反应，其结果有可能促进燃料愈加不稳定。例如噻吩，本来对燃料来说是较为稳定的成份，但当有吡咯共存时则大大加速沉淀的生成。当戊二烯与苯硫酚共存时由于发生顺式加成反应，使贮存时的胶质比单有硫酚存在时增加三倍以上。在空气饱和的燃料中相互作用更多。硫醚在有痕量的酸存在时，易分解成硫醇：

$$R-S-CH_2CH_2-R' \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4} RSH + CH_2=CHR'$$

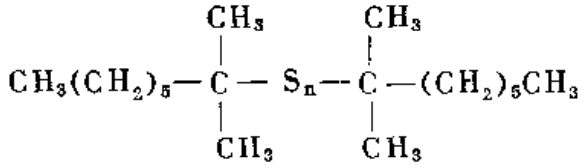
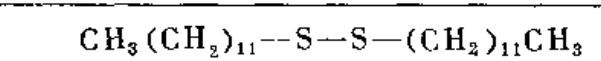
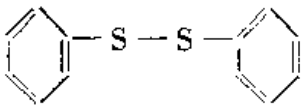
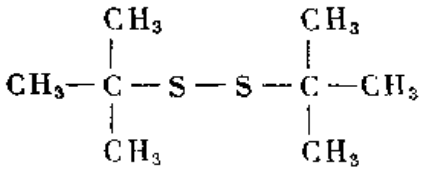
硫醇与烯烃反应生成另一种更有害的硫化合物：

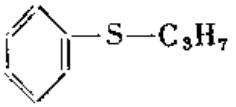
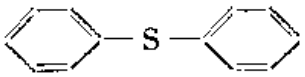
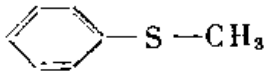
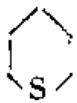
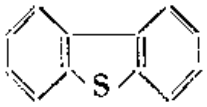
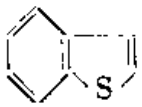
$$RSH + R'CH=CH_2 \xrightarrow{\text{痕量酸}} RCH_2CH_2SR$$

含硫化合物之间的相互作用的关系也是很复杂的，在只有噻吩或硫醚存在的情况下，其浓度小于0.2%时，对喷气燃料沉淀生成无多大影响。但是当燃料中同时含有这两种化合物时（浓度分别为0.125%），沉淀生成的速度大大加快。

各类含硫化合物对金属腐蚀和磨损作用也不同。活性硫，即元素硫和硫醇虽然腐蚀金属，但一定浓度的硫醇及噻吩对金属有保护作用。硫醇中，烷基硫醇最具腐蚀性，其次是—SH在侧链上的芳基硫醇，—SH直接连到环上的硫醇腐蚀性极小。

表6—5　单个含硫化合物对脱氧燃料沉淀生成的影响

含硫化合物种类	加入的含硫化合物	结　构	氧含量 (ppm)	总沉淀 mg碳	总沉淀 燃料为基准 (ppm)
多硫化物	二叔壬基多硫化物		0.4	7450	3.85
二硫化物	二-十二烷基二硫化物		0.9	7290	3.76
	二苯基二硫化物		0.2	6691	3.74
	二叔丁基二硫化物		0.2	10659	5.51

硫　醚	二-己基硫醚	$CH_3(CH_2)_5—S—(CH_2)_5CH_3$	0.3	5739	2.96
	苯基-丙基硫醚		0.3	3020	1.56
	二苯基硫醚		0.3	4503	2.32
	苯-甲硫醚		0.1	2190	1.14
	硫代环己烷		0.2	2788	1.44
硫　醇	1-癸硫醇	$C_{10}H_{21}SH$	0.3	3909	2.02
	二苯并噻吩		0.3	981	0.51
	苯并噻吩		0.9	1351	0.70
	基础燃料		0.4	1485	0.77

三、生成胶质沉淀的本质

油品中胶质沉淀的形成包括极为复杂的化学、物理过程，而过程的真正本质还未弄清楚。普遍认为，低温时沉淀的生成是复杂的游离基自动氧化反应的结果，而高温沉淀的形成主要是裂解造成的。由于 C—S 键较C—C键弱，因而在光和热的作用下，C—S 键易断裂，生成自由基，引发链反应，这是含硫化合物促进生成胶质的根本所在。而且烷基 C—S 键比芳基C—S键更弱，因而噻吩较为稳定。

例如当油品中痕量金属与硫醇、硫酚共存时，在空气中氧的作用下，发生反应，生成硫醇盐及二硫醚：

$$2Cu + O_2 + 4RSH \longrightarrow 2CuSR + RSSR + 2H_2O$$

$$2CuS + 4RSH \longrightarrow 2CuSR + RSSR + 2H_2O$$

$$2CuSO_4 + 4C_2H_5SH \longrightarrow 2CuSC_2H_5 + (C_2H_5)_2S_2 + H_2SO_4$$

反应生成物中，低分子硫醇的铜盐不溶于油品中，高分子硫醇的铜盐溶于油品中。因为它的性质很活泼，在常温下，有氧存在时，氧化生成自由基 RS·。RS· 是相当不稳定的。在氧化链反应中是很好的链传递剂，当有烯烃共存时，就会发生链反应：

$$RCH{=}CH_2 + RS\cdot \longrightarrow R\dot{C}HCH_2SR \qquad \text{加成}$$

$$R\dot{C}HCH_2SR + O_2 \longrightarrow RCHCH_2SR \qquad \text{氧化}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O{-}O\cdot$$

$$RCHCH_2SR + RSH \longrightarrow RCHCH_2SR + RS\cdot \qquad \text{链传递}$$
$$\quad |\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\quad O{-}O\cdot\qquad\qquad\quad O{-}OH$$

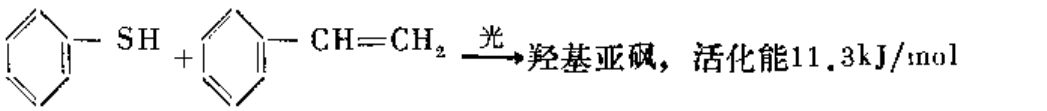
（加成、氧化、链传递为一个循环）

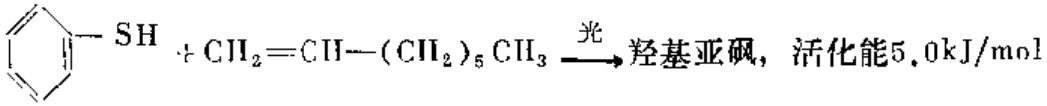
$$R{-}CHCH_2SR \longrightarrow RCHCH_2{-}S{-}R \qquad \text{分子重排}$$
$$\quad |\qquad\qquad\quad |\quad\ \|$$
$$\quad O{-}OH\qquad\quad OH\quad\ O$$

羟基亚砜

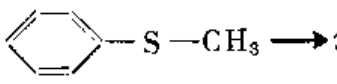
氧化链反应的每一个循环消耗一个硫醇分子和一个烯烃分子，氧化产物进一步反应直至生成胶质和沉渣。

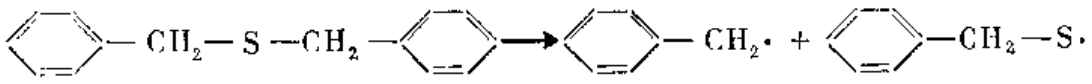
上述反应也可以在光激发下发生，而且活化能很低。如：

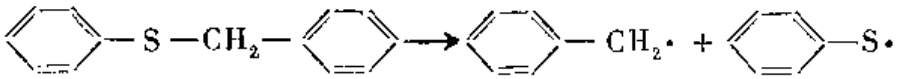


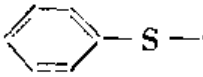
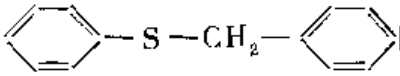
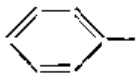
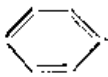


在高温下硫化合物发生均裂生成游离基。如：







$CH_3\cdot$，  等是较活泼的自由基，可能成为链引发剂，反应向深度发展，逐渐形成胶质沉淀。实验也证明，当烃中加入  时由于有可能生成$CH_3\cdot$致使沉淀生成速度加快。而当烃中加入  时可能生成的自由基是  和  。这两种自由基都较为稳定，引发链反应可能性小，结果沉淀生成速度也小得多。

在高温下，硫醇、硫醚也能发生复杂的异裂，生成烯烃、硫化氢等产物。裂解、缩合的结果生成胶质沉淀。

对胶质沉淀元素分析的结果表明，各类油品生成的胶质沉淀中，除C、H外，有一定数量的S、N、O，因此可以肯定非烃化合物在成胶中的坏作用。

如某裂化煤油中性胶质平均组成为：

$$C_{18.8}H_{29.1}O_{2.42}S_{0.85}N_{0.38}$$

直馏煤油中性胶质平均组成为：

$$C_{19.3}H_{14.7}O_{2.3}S_{0.1}N_{0.1}$$

直馏煤油酸性胶质平均组成为：

$$C_{18.3}H_{14.5}O_{2.4}S_{0.8}N_{0.5}$$

裂化汽油胶质典型组成为：

$$C_{75.2}H_{7.6}O_{15.5}S_{1.8}N_{0.15}$$

第二篇　石油含氮化合物

第七章　概　　论

根据原油的元素分析，原油中含氮一般为0.1～2%，仅次于碳、氢、硫。某些原油含氮量甚至高于硫。氮元素可以各种形态的有机化合物存在于石油中，石油中的氮化合物对石油加工过程和油品的使用都有不利的影响。如大多数氮化物会毒化加工过程的催化剂。氮化合物能够降低燃料和润滑油的使用性能。此外，掌握有关石油氮化物的化学性质及其它知识，无论对解决石油在地层条件下的形成和转化，还是对于寻求消除这些化合物的不利影响及其使用途径等问题都是非常必要的。因此，对石油氮化物的研究一直是人们非常关心的课题。

第一节　石油含氮化合物的成因

石油含氮化合物成因问题是现代石油成因学说中最复杂的问题之一。得到人们普遍承认的是：石油氮化物是由生成石油的原始物质，在地质条件下演变形成的，而不是在石油迁移和堆积过程中从外界进入石油的。

任何石油氮化物成因的理论，都应该和石油的成因理论一致。石油是由动、植物衍生而来，石油氮化物也如此，人们已从石油中分离出具有极高生物性质的化合物，尤其是发现了某些氮化物具有旋光性，这些化合物在性质方面的表现，很难以无机理论去说明它的生成。这为石油氮化物是从生物体演变而来提供了有力的证据。

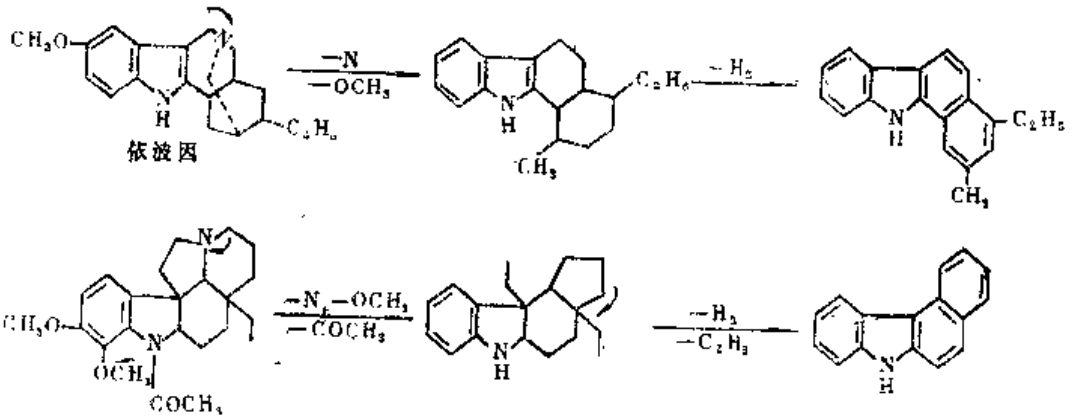
理奇特（Richter）等在研究石油中碱性氮化物与总氮化合物之比时，发现在一般简单蒸馏的温度下，二者之比例不受影响。例如，在315℃下加热24小时，二者的比例不变。他们确认，氮化物是原来就存在于原油中，而不是在蒸馏中分解而生成的。

不同工作者对蛋白质进行裂解，产物除氨外，还发现了吡咯。西巴塔（Sibata）和西欧耶（Sioya）对污泥进行蒸馏，得到7.5%体积的油状物，其组成为：34%的喹啉，18%的甲基吡啶和乙基吡啶的混合物，5%的吡啶。这些化合物都是在石油中存在的含氮化合物。

帕克（Parker）等从无氮的润滑油中蒸馏23吨棉籽粉，得337磅碱性化合物，其中有50%可溶解于石油醚中。他们从中检定出主要是吡啶类化合物以及一些喹啉类化合物。和从原油中分离出的含氮化合物近似。

从石油中分离出的苯并咔唑，环的结合成角状而不是线状，这与典型的植物碱—依波因（ibogaine）和楦籽碱（aspidosperine）的结构相似，这些植物碱在埋藏条件下可能转化成苯并咔唑的途径如下反应式所示。

综合上述的研究工作，说明石油氮化物的起因，是由蛋白质、核素碱（嘌呤类、嘧啶类）、植物碱在埋藏的条件下，经高温、高压或微生物的作用，逐渐发生降解，由固体或不溶于油的复杂物质转化为较简单的含氮化合物或溶于油中的物质。



依波因

楣籽碱

第二节　石油含氮化合物的分布

不同油田，不同油层的原油含氮量不同，表7-1列出一些原油的氮含量。

表7—1　不同油田原油的氮含量

原　油	氮含量，%（重）	原　油	氮含量，%（重）
加利福尼亚	0.010—0.820	埃及	0.300—0.600
印度	0.026	墨西哥	0.354
俄亥俄	0.016—0.410	大庆	0.15
得克萨斯	0.014—0.135	大港	0.23
怀俄明	0.017—0.317	胜利	0.41
巴库	0.050	孤岛	0.47
意大利	0.040	克拉玛依	0.25

对大量文献进行统计分析表明，差不多所有产区和地层石油中氮的平均浓度，随埋藏深度和成熟度的增高而减少。石油中氮化物的总含量，与石油组分的形成、积累和在油层的整个历史时代存在的条件有密切的关系。

原油中的氮化物，随着沸点增加而增加，大部分氮化物存在于渣油中（表7—2）。

表7—2　怀俄明原油氮的分布

油　样	Ⅰ		Ⅱ		Ⅲ	
沸点范围，℃	N%	占总 N%	N%	占总 N%	N%	占总 N%
原　油	0.23		0.28		0.16	
250—275（常压）	0.005	0.10	—	—	0.003	0.10
175—200（5.3kp$_a$）	0.03	0.40	0.01	0.4	0.02	0.60
200—225（5.3kp$_a$）	0.04	1.00	0.02	0.40	0.03	1.10
225—250（5.3kp$_a$）	0.06	1.40	0.05	1.10	0.06	1.90
250—275（5.3kp$_a$）	0.11	2.50	0.09	1.80	0.10	3.10
275—300（5.3kp$_a$）	0.14	4.00	0.13	2.90	0.14	6.30
残　渣	0.50	91.30	0.53	92.0	0.44	87.50

石油产品中的氮化合物，取决于原料油和加工过程。表7—3是科威特原油直馏和催化裂化的煤油馏分含氮化合物的组成。

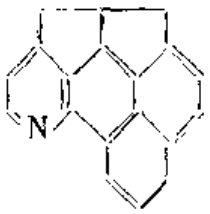
表7—3 煤油中的氮化物（科威特原油）

化合物	催化裂化，mg/l	直馏，mg/l
咔唑	350±40	530±50
吲哚	40±8	170±40
吡咯	30±15	160±80
吡啶	50±10	790±160
喹啉	30±15	150±75

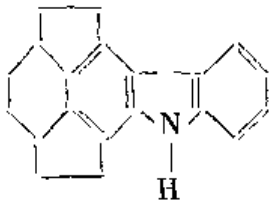
在直馏馏分中，咔唑的含量仅次于吡啶，而在催化裂化馏分中，咔唑的含量是吡啶的5倍。

大量的含氮化合物集中在重质馏分和残渣油中。如从西西伯利亚石油（含N 0.15%）350—540℃馏分中分离出来的含氮化合物浓缩物占10.6%（碱性氮化物占3.1%，非碱性氮化物占7.5%）；高于540℃的残油中含氮化合物浓缩物占45.7%（碱性氮化物占13.9%，非碱性氮化物占31.8%）。从350—540℃馏分中分出的碱性氮化物中含一个N原子的，其平均分子量为170—350，共有11个同系列：从$C_nH_{2n-9}N$到$C_nH_{2n-29}N$（n=12—16），结构可能主要是芳香环和环烷环并吡啶环，如

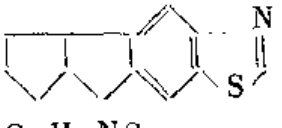
$C_{23}H_{21}N$（$C_nH_{2n-25}N$）可能的结构式为：



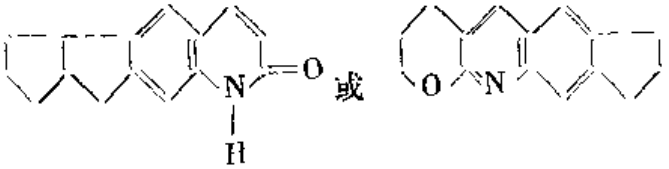
非碱性氮化物平均分子量为200～300，有10个同系列，从$C_nH_{2n-11}N$到$C_nH_{2n-27}N$（n=14—23），可能的结构主要是芳香环和环烷环并吡咯，如$C_{20}H_{19}N$（$C_nH_{2n-21}N$）可能的结构式为：



含一个N原子的化合物中，还有同时含N和S或含N和O的化合物，即CHNS和CHNO。如$C_{13}H_{13}NS$（$C_{13}H_{2n-13}NS$）和$C_{15}H_{15}NO$（$C_{15}H_{2n-15}NO$）的可能结构式分别为：



$C_{13}H_{13}NS$



或

$C_{15}H_{15}NO$

第三节　石油含氮化合物的族组成

石油中的含氮化合物有两大类，碱性含氮化合物和非碱性含氮化合物。最初的定义是，“能够被稀无机酸萃取的含氮化合物为碱性氮化合物，不能被萃取的为非碱性氮化物”。按此定义分类主要有两个缺点，第一，有一些高分子量的具有强碱性的含氮化合物，由于它们在油相和水相的分配问题，不能被稀酸萃取；第二，当碱性氮化物在油中的浓度很低时，不容易被确认。

里奇特等在1952年提出按含氮化合物的碱性强弱进行分类，他们提出碱性含氮化合物的定义是：“在50:50的冰醋酸和苯溶液中能被过氯酸滴定的为碱性氮化合物”。按此定义，吡啶、喹啉、吖啶、苯胺、蒽胺、α-丙氨酸、2.4-二甲基吡咯等容易被过氯酸滴定，为碱性氮化合物；吡咯、吲哚、咔唑、二苯基胺、三苯胺、2,5-二甲基吡咯等，不能被过氯酸滴定，为非碱性氮化合物。表7—4为某些含氮化合物的pK_a值。

根据里奇特等的研究结果，在50:50冰醋酸和苯溶液中，能被过氯酸滴定的含氮化合物，pK_a值在2以上。因此，根据里奇特的分类方法，凡pK_a值≥2的为碱性氮化合物，pK_a≤2的为非碱性氮化合物。按此法分类优点是，在滴定中溶液处于均相，可以鉴定出强碱性的高分子氮化物。里奇特等对不同原油中含氮化合物的研究，发现大多数原油或直馏馏分油碱性氮和总氮之间有一定的比例，其值在0.25—0.35之间，因此，这种分类方法，在实际应用上最为广泛。

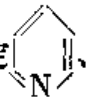
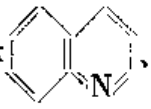
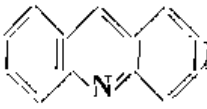
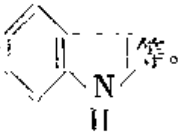
表7—4　一些含氮化合物的pK_a值

化合物	pK_a (H_2O)	化合物	pK_a (H_2O)
氨	9.27	菲　啶	3.30
咪　唑	7.03	4,7-菲绕啉	3.12
吖　啶	5.60	1,7-菲绕啉	3.11
吡　啶	5.23	哨啉	2.70
5,6-苯并喹啉	5.15	吡唑	2.53
异喹啉	5.14	哒嗪	2.33
二甲苯胺	5.10	苯三唑	1.6
6,7-苯并喹啉	5.05	嘧啶	1.30
喹　啉	4.94	吲唑	1.3
N-甲苯胺	4.78	吩嗪	1.23
3,4-苯并吖啶	4.70	喹喔啉	0.8
2,3-苯并吖啶	4.52	吡嗪	0.6
1,10-菲绕啉	4.27	吡咯	0.4
7,8-苯并喹啉	4.25	吲哚	0.4
2,2-联吡啶	4.23	丙腈	−0.8
喹唑啉	3.51	咔唑	＜−1
酞　嗪	3.47	1,2-苯并吖啶	3.45

第八章　石油含氮化合物的物理、化学性质

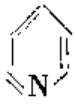
按里奇特分类，石油含氮化合物分为碱性和非碱性两大类，它们主要是一些含氮的杂环化合物和胺类化合物。脂肪胺类和芳香胺类在一般的有机化学教材中均有详细的介绍。本章仅讨论氮杂环的一些主要性质。

第一节　碱性氮化物

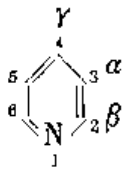
石油中的碱性氮杂环化合物主要是吡啶  、喹啉  、吖啶  及二氢吲哚  等。

一、吡啶

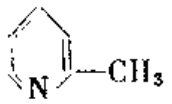
苯环的一个 CH 换成氮原子就是吡啶：



吡啶环上的碳原子与氮原子均以sp^2杂化轨道成键，每个原子上有一个p轨道，p轨道上有一个p电子，共有$(4n+2)$个p电子形成环状的封闭共轭体系，具有芳香性。氮原子上还有一个sp^2杂化轨道，被一对电子占据，未参与成键。因此，吡啶的极性较大，沸点比苯高，能溶于水，并能和质子结合，具有碱性。烷基吡啶的沸点，与取代基位置有关，取代基的位置不同，沸点也不同。如：



吡啶
b.p. 115℃



α—甲基吡啶
b.p. 126℃

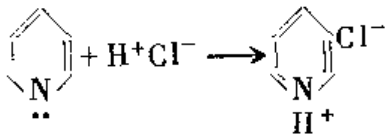


γ—甲基吡啶
b.p. 144℃

吡啶的主要化学性质为：

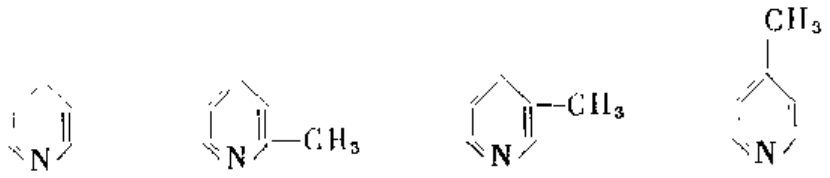
1.碱性

由于吡啶环上的氮原子的一个sp^2轨道上有一对未共用电子对，可以和质子结合，具有碱性，$K_b=2.3\times10^{-9}$，比脂肪胺弱。遇酸可形成稳定的吡啶盐：



吡啶盐酸盐

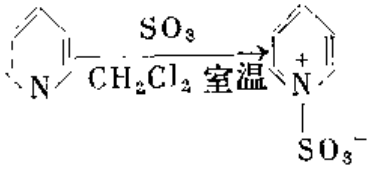
吡啶环上若有吸电子取代基时，碱性减弱；若有给电子取代基，则碱性增强。例如：

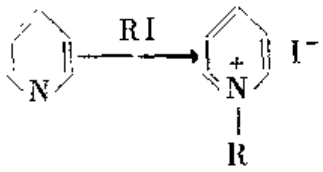


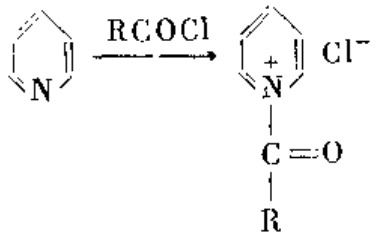
pK_a 5.17	5.97	5.68	6.02

2.与亲电试剂的反应

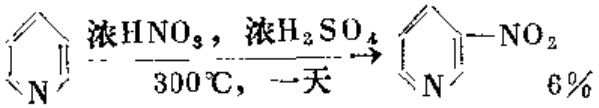
吡啶环系和亲电试剂可以在氮上发生反应，也可以在碳上发生反应，在氮上反应生成吡啶盐：

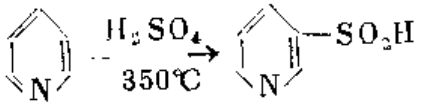


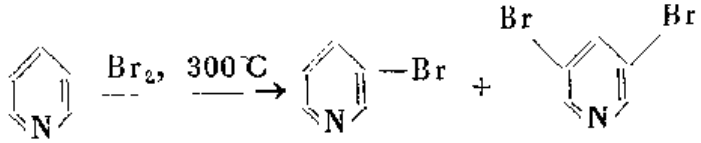


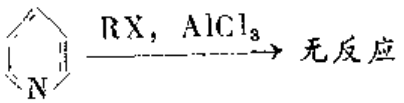


由于吡啶环上氮原子吸电子作用，使环的电子云密度降低，以及环上的氮可成盐，因而亲核性变弱，所以在碳原子上的亲电取代反应比苯环难。例如：



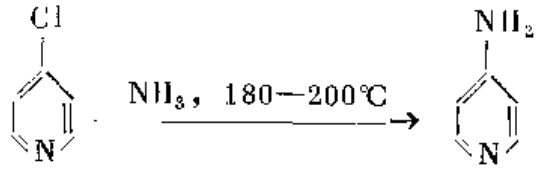


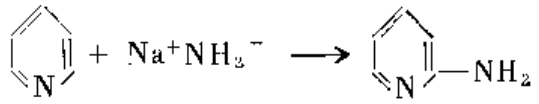


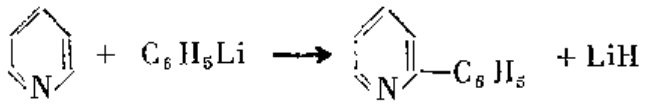


3.与亲核试剂反应

由于吡啶环上氮原子的吸电子作用，吡啶环可发生亲核取代。如：

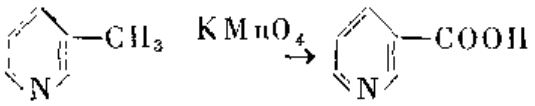




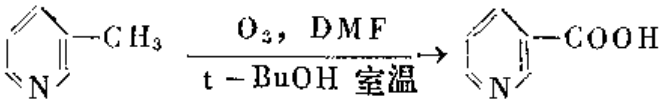


4.氧化反应

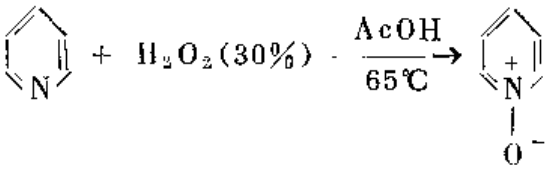
吡啶具有芳香性，吡啶环很稳定，在强氧化剂存在下，烷基吡啶可发生侧链氧化，生成吡啶甲酸：



或



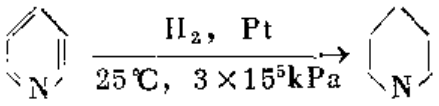
若用过酸氧化，可以生成吡啶N-氧化物：



吡啶N-氧化物

5.还原反应

吡啶可发生催化加氢反应，或用金属钠和绝对乙醇还原，得到六氢吡啶：

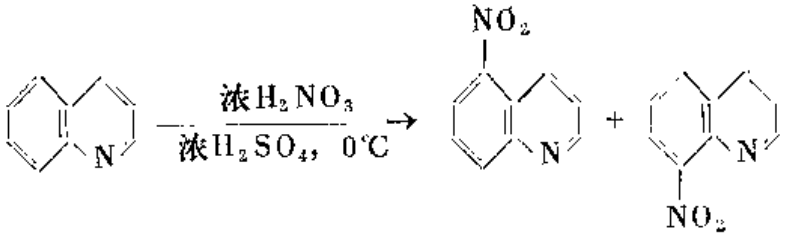


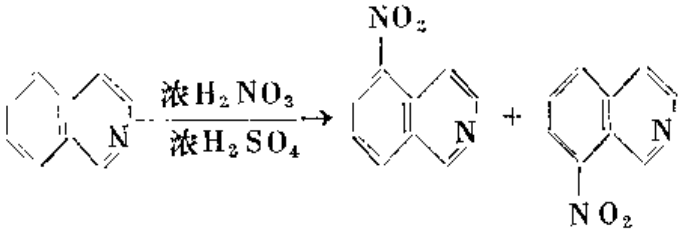
二、喹啉

2，3-苯并吡啶称为喹啉，3，4-苯并吡啶称为异喹啉，其化学性质和吡啶类似。

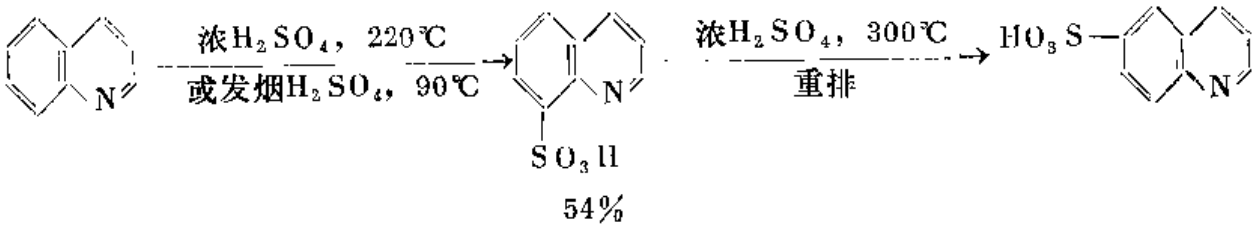
1.亲核取代反应

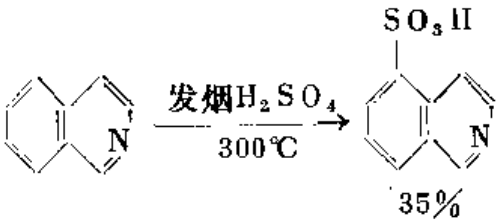
喹啉及异喹啉和吡啶一样都是叔胺，具碱性，遇酸可成盐。喹啉的碱性($pK_a=4.94$)比吡啶弱，异喹啉的碱性（$pK_a=5.4$）比吡啶稍强。喹啉和异喹啉在强酸作用下，杂环氮上能接受质子，带正电荷，故在杂环上发生亲电取代反应比较困难，在苯环上可以发生反应，但比苯和萘慢。





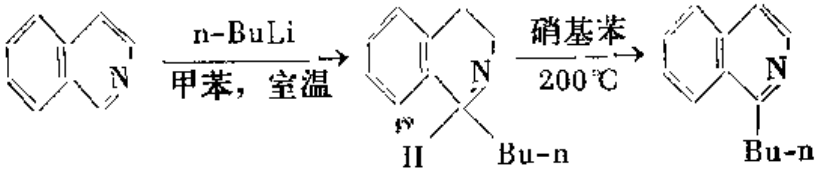
0℃	72%	8%
100℃	65%	10%

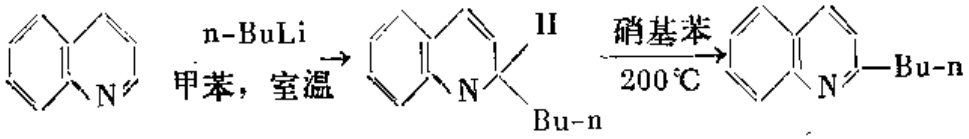


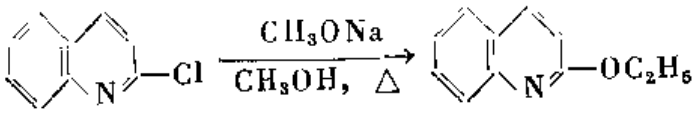


2.亲核取代反应

喹啉与异喹啉可以发生亲核取代反应，反应比吡啶容易进行。

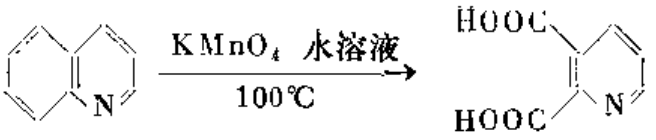


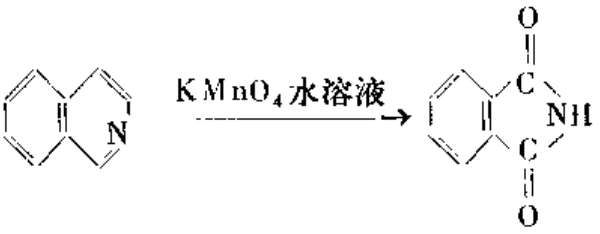


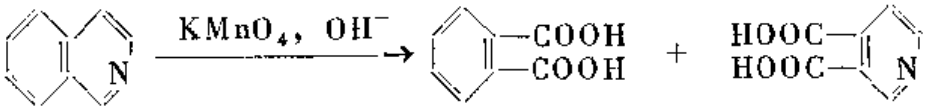


3.氧化

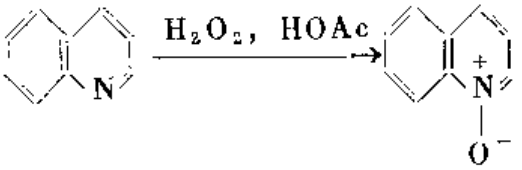
喹啉和异喹啉与绝大多数氧化剂不发生反应，与高锰酸钾能发生反应：

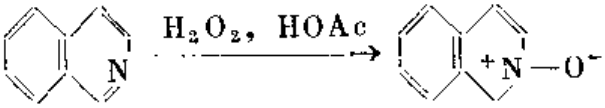






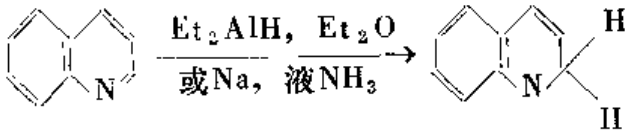
用过酸氧化，生成N-氧化物：



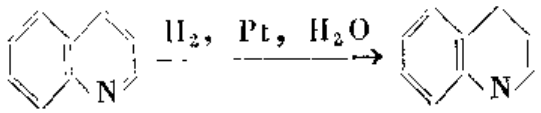


4.还原

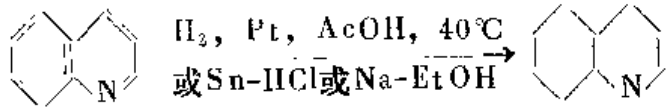
喹啉和异喹啉均可还原，反应条件不同，产物亦不同。



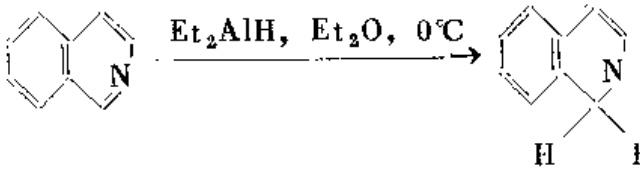
二氢喹啉



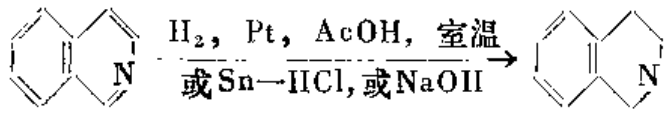
四氢喹啉



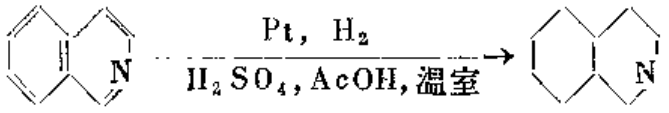
十氢喹啉



二氢异喹啉



四氢异喹啉

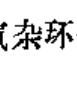


十氢异喹啉

第二节　非碱性氮化合物

石油中的非碱性氮化物最主要是吡咯，吲哚和咔唑类化合物。

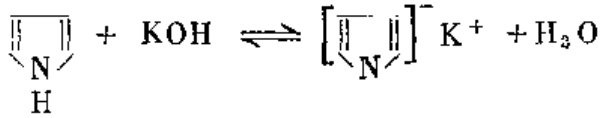
一、吡咯

吡咯是五员氮杂环化合物  ，从结构来看，它是一个仲胺，但是其性质和胺有很大的差异。吡咯的沸点（131℃）比相应的正丁胺（78℃）高，不溶于水，其偶极矩（1.83D）比吡啶低。

吡咯主要的化学性质有：

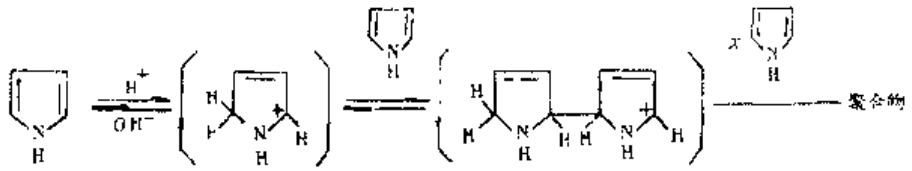
1.酸碱性

吡咯的酸碱性和水相近，它和固体的氢氧化钾反应，生成钾盐、钾盐遇水很容易水解：



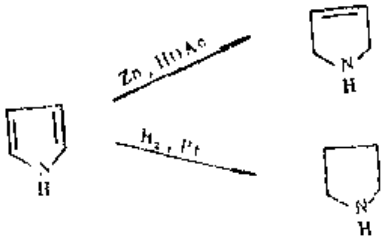
2.氧化和聚合

吡咯和它的简单衍生物很容易被空气氧化生成深色树脂状物质。吡咯遇强酸很容易发生聚合反应，生成红色的聚合物：



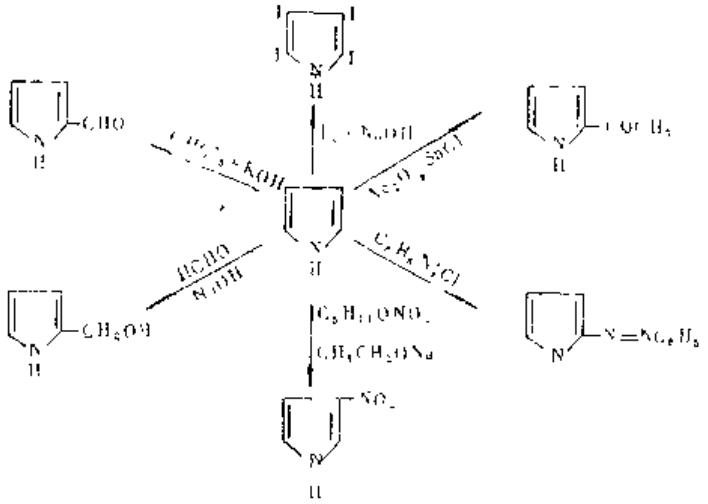
3.还原

吡咯与锌和醋酸反应生成二氢吡咯，催化加氢生成四氢吡咯：

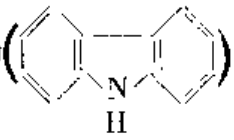
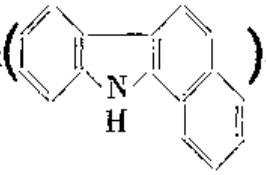
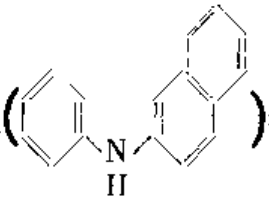


4.亲核取代反应

吡咯具有芳香性，可以发生亲电取代反应，但被强酸破坏，所以反应条件要求很缓和。其性质和苯酚很近似，可以发生卤代、硝化、酰基化和烷基化反应等。



二、咔唑

咔唑的结构  中含有一个吡咯环，因此咔唑本身，烷基取代物以及1,2-苯并咔唑  ，3,4-苯并咔唑  都具有弱酸性。

咔唑是从石油中分出的主要非碱性氮化合物。研究咔唑的重要性不仅在于，它最有可能是石油含氮化合物的前驱物，而且在于它是石油产品中极不理想的组分，在贮存中促进燃料和润滑油形成沉淀，是催化裂化催化剂的毒物。此外苯并咔唑具有致癌作用。

第三节　石油含氮化合物对石油加工及油品质量的影响

1.石油含氮化合物对石油加工过程的影响

石油加工中，广泛应用催化过程，大多数催化剂都具有酸性活性中心。石油中的碱性化合物与催化剂接触，中和酸性。非碱性氮化物在高温下，可以分解产生氨，或生成胶质等，使催化剂中毒。因此，石油氮化物是石油中非理想组分。

米尔斯（Mills）等，对氮化合物毒化裂化催化剂进行了研究。发现，喹啉毒化催化剂，使异丙苯裂化速度下降，同样反应条件下，使苯和气体的产率下降，焦炭产率提高（表8—1）。

若将催化剂预先用喹啉处理（毒化）后，再进行裂化，无论对瓦斯油或异丙苯的裂化，发现汽油或苯以及气体的产率下降（表8—2）。

不同类型的氮化物对催化剂的毒化程度不同，其顺序是：

2-甲基喹啉＞喹啉＞吡咯＞六氢吡啶＞癸胺＞苯胺。

表8—1　喹啉对催化裂化异丙苯的影响

	苯，%（重）	焦炭，%（重）	气体，%（重）
异丙苯	27.6	2.3	12.5
异丙苯＋1.8%（体积）喹啉	10.9	2.7	4.4

反应条件：催化剂SiO_2-12.5%Al_2O_3；
温度425℃；空速1.5

表8—2　喹啉毒化过的催化剂对瓦斯油或异丙苯裂化的影响。

		汽油或苯，%（重）	气体，%（重）
Ⅰ瓦斯油裂化	未毒化催化剂	45.1	10.1
	毒化催化剂	15.3	1.1
Ⅱ异丙苯裂化	未毒化催化剂	42.1	20.6
	毒化催化剂	6.3	1.7

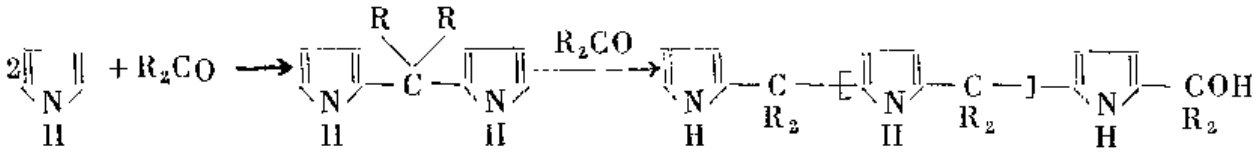
实验证明，氮化物对催化剂的毒化不是永久性中毒，催化剂经烧焦再生后，可以恢复催化剂原来的活性。

除此之外，石油中含有卟啉类的金属化合物，它们与催化剂接触，一些有害金属如Ni、V会使催化剂中毒，而且此种毒化似乎是永久性的中毒，还没有研究出有效的使催化剂再生的方法。

2.石油氮化物对油品安定性的影响

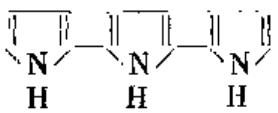
石油含氮化合物可以促进油品中的烃的自动氧化，其自身可以生成胶质和有色化合物，所以石油中的氮化物使油品的安定性变坏。

吡咯很容易和羰基化合物发生缩合反应，生成高分子量的缩聚产物：



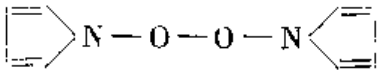
油品中的烃类发生自动氧化，生成羰基化合物，再与吡咯缩聚，这是油品在贮存中生成胶质或沉渣的途径之一。

在酸的存在下，吡咯能聚合成吡咯黑，其结构为：

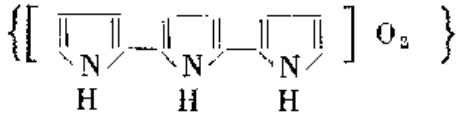


上面的三聚体暴露于空气中，很容易生成高分子量的聚合物，生成胶质。

吡咯很容易被氧化，纯的吡咯暴露于空气中会发生聚合和变黑，咯吡的自动氧化产物为过氧化物：



若在过氧化氢存在下，咯吡可被氧化为黑色的聚合物，其结构是每三个单位吡咯含二个原子氧：



吡咯除自身很容易被氧化之外，还可以引发油品中的烯烃氧化。在轻质油品的催化氧化脱臭中，可发生生成过氧化氢的副反应。吡咯类化合物更易发生氧化。在油品贮存过程中，会生成烃基过氧化氢，可以把吡咯氧化为吡咯黑和高分子聚合物，使油品颜色变深，胶质增加。胜利炼油厂和山东省化学石油研究所对胜炼焦化汽油的安定性进行了研究，认为氮化物对油品的变色影响很大（表8—3）。

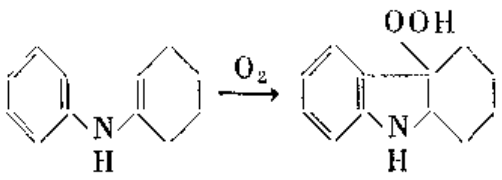
表8—3　含氮化合物对油品变色的影响

编　号	调合汽油的组成	氧化36小时，比色号
1	3#油（脱除硫醇和碱性氮化物）	3
2	3#油＋4500ppm　α-甲基吡啶	3
3	3#油＋4500ppm　苯胺	5—6
4	3#油＋4500ppm　喹啉	5—6
5	3#油＋4500ppm　N，N′-二甲苯胺	9—10
6	3#油＋2400ppm　吡咯	9（有沉渣）

从表8—3可见，苯胺和喹啉类氮化合物易氧化变色。吡咯不但变色，且进一步氧化生成黑色沉渣。

在光照下，吲哚很容易被空气氧化生成聚合物，其组成为每 2mol 吲哚含氧0.5mol。

咔唑类化合物也容易氧化，例如四氢咔唑在室温下，可发生自动氧化，生成过氧化物：



过氧化物分解，可产生自由基，是烃类自动氧化的引发剂。因此，吲哚、咔唑类化合物不但加速烃类氧化，而且生成沉渣，使油品很不安定。

石油中的碱性氮化物如吡啶和脂肪类化合物比较稳定，在油品的储存条件下，不会发生

自动氧化。但是油品中常含有的某些酸性化合物，如硫醇、烃基过氧化氢、吡咯等，碱性氮化物可促进或催化这些酸性组分发生负离子—自由基反应。例如：

$$RSH + R_3N \longrightarrow RSHNR_3$$

$$RSHNR_3 + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 4R_3N + 2H_2O$$

$$4RSH + 2R'OOH \cdot NH_2R'' \longrightarrow 2RSSR + R'OH + 2R''NH_2 + 2H_2O$$

第四节　石油含氮化合物的分离

一、萃取法

酸萃取是分离石油碱性氮化合物的经典方法。萃取剂一般用HCl或H_2SO_4等无机酸。用不同浓度的酸可萃取不同碱性的含氮化合物，较弱的碱需用较浓的酸萃取（表8—4）。

表8—4　不同浓度盐酸萃取各类碱性氮化物

HCl浓度，N	0.005—0.05	0.05	1	6
碱性氮化物	苯胺，吡啶	苯二胺，喹啉	环烷基喹啉	吲哚

酸萃取法只适于350—402℃以下馏分，对于较重馏分，需更高浓度的酸。随沸点升高，酸的萃取率降低，这是因为随着分子量增大，不管是原料还是形成的盐的疏水性都增加。如用无机酸从重质真空瓦斯油中只能萃取出40%的碱氮化物；用H_2SO_4的水-醇溶液从渣油中只能分出不到10%的碱性氮化物。

德喇西莫娃（Терасимоъа，1987年）等研究了一种分级萃取法：先用H_2SO_4-CH_3COOH-H_2O（重量比25:60:15）溶液萃取出总的碱性浓缩物，接着用水-25%的H_2SO_4溶液、水-CH_3COOH（1:1）-25%的H_2SO_4进行分级萃取，取得较好的效果。

为分出中性氮化物，可采用72%的高氯酸，此法还可将吩嗪和咔唑分开，因为吩嗪的盐不溶于酸相，而咔唑盐溶在高氯酸水相。也有用两步萃取法：第一步用60%的高氯酸，可分出吲哚；第二步用的72%高氯酸可得咔唑。由于非烃化合物间互相干扰，这个方法未能广泛应用。

分离卟啉族化合物的主要方法是酸萃取，可用的酸有HBr+HAc(或甲酸)、H_3PO_4、甲基苯磺酸等，但这并非是纯物理过程，有脱甲基化发生，使卟啉骨架有相当大的破坏。因此用乙醇、N，N-二甲基甲酰胺，吡啶等溶剂萃取更能保持卟啉化合物的原来结构。

二、液体色谱法

分离石油含氮化合物的有效方法是用液-固吸附色谱和离子交换色谱等。各类含氮化合物在硅胶吸附柱上的吸附性指数列于表8—5和表8—6。

为了有效地从石油及其产品中分离出含氮化合物，并将碱性氮化物、非碱性（酸性和中性）氮化物以及烃类分开，需采用各类液体色谱综合分离流程，即用阴离子交换色谱分离碱性氮化物，阳离子交换色谱分离酸性氮化物，用络合色谱分离中性氮化物，用液-固色谱分离各类烃。

图8—1是从高沸石油馏分和渣油中分离含氮化合物的流程。

表8—5 一氮化合物吸附指数（在3.8%H_2O-Al_2O_3上）

化合物类型	母体化合物	So	As	ε_1	pKa（碱）
肪脂族胺	二甲基胺	6.2	3.9	0.87	9～11
吡啶	吡啶	6.3	6.0	0.58	5～7
	氮杂萘	6.2	8.0	0.43	3.5～5.5
	氮杂蒽	8.7	10.0	0.39	3～5
	氮杂菲	7.8	12.0	0.40	3～5
苯胺	苯胺	5.8	7.5	0.39	4～5
	胺基萘	6.4	9.5	0.38	4～5
	亚苄基苯胺	6.0	11.0	0.29	2.4
噻唑	噻唑	5.8	6.0	0.50	2.7
	苯并噻唑	6.2	8.0	0.43	1.6
噁唑	噁唑	5.2	5.5	0.44	
	苯并噁唑	5.9	7.5	0.42	−0.5
酰胺	N-乙酰苯胺	8.2	9.5	0.57	−1.6
	N-乙酰吡咯	5.6	7.5	0.37	＞−2
	N-乙酰吲哚	6.3	9.5	0.37	
	苯甲酰胺	9.4	8.0	0.83	−1.8
	乙酰胺	8.0	4.2	1.23	15（酸）
	α-羟基酰吡啶	9.2	6.5	0.98	11（酸）
	α-巯基吡啶	9.2	6.5	0.98	

表8—6 非碱性氮化合物吸附指数

化合物类型	母体化合物	So	As	ε_1	pKa（碱）
吡咯	吡咯	5.9	8.0	0.39	−0.3
	吲哚	6.8	10.0	0.40	−2.4
N-烷基吡咯	N-甲基吡咯	2.7	6.5	0.02	−1.8
氮杂吡咯	咪唑	8.0	6.5	0.80	14（酸）
N-烷基氮杂吡咯	N-甲基咪唑	6.8	6.5	0.61	
脂肪族腈	乙腈	5.0	3.1	0.71	
芳香族腈		5.1	8.0	0.29	
咔唑	咔唑	7.7	12.0	0.41	12.1（酸）
	苯并咔唑	8.8	14.0	0.43	11.9（酸）
	N-甲基咔唑	5.1	10.5	0.22	

续表8—6

卟啉	卟吩（游）	14.7	20.4	0.58	
	钒-卟吩	13.8	20.4	0.53	

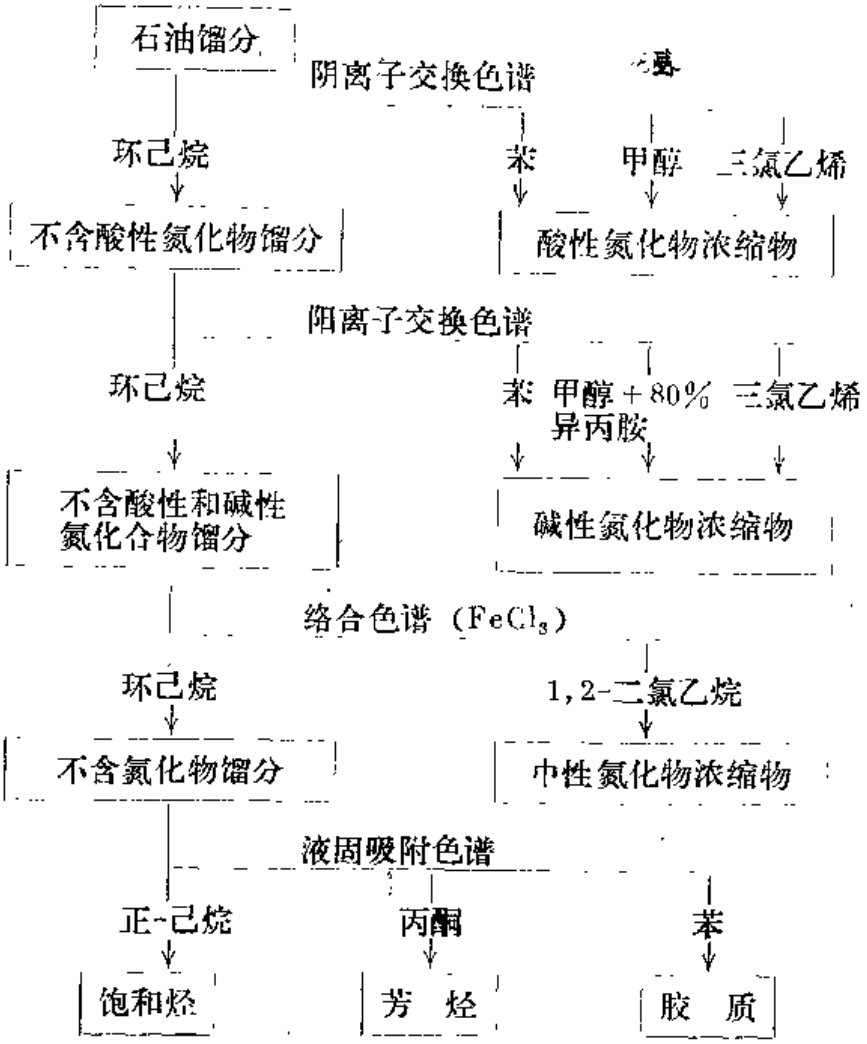


图8—1 含氮化合物分离流程

图中中性氮化物的分离采用$FeCl_3$络合色谱，这是因为$FeCl_3 \cdot 6H_2O$能与中性氮化物形成绿色或蓝色络合物。$FeCl_3 \cdot 6H_2O$沉淀在吸附剂（如白土）上，吸附剂含Fe量一般控制在0.6—0.8%。

分离出来的碱性和酸性氮化物浓缩物中，总含有部分芳烃，可用液-固吸附色谱分离，吸附剂用硅胶。在硅胶上吸附一种电子受体物质——四氯苯邻二酰亚胺丙基三氯硅烷，该物能与芳烃形成络合物。洗脱剂用氯化亚甲基和N,N-二甲基甲酰胺，溶剂除去后，即得富含氮化合物的浓缩物和烃。

按图8—1流程分离出来的碱性氮化物、酸性氮化物和中性氮化物馏分，仍然是一个复杂的混合物，除各种类型的氮化物外，还有芳烃、含硫、含氧化合物。将氮化物馏分按结构类型分离，至今尚无满意的方法。液体色谱法也许有可能完成这个任务。

据研究，硅胶吸附剂对同系物的选择性小，即虽然同系物的色谱移动值随着烷基取代基的数目和长度的增加而增加，但增值不大而且有限。也就是说，烷基在硅胶上的吸附，对整个分子的吸附能影响很小。而另一方面，这种吸附剂对化合物的化学类型却有选择性。以分

离咔唑化合物为例，表8—7列出了咔唑和喹啉化合物在己烷-氯仿（1:1）系统中，在硅胶吸附色谱上的移动值R_f。可以看到，各种咔唑色谱移动值相近，而喹啉R_f的却小得多，也就是说，在此条件下，喹啉类化合物冲洗不下来。当然在实施分离时，往往需要进行2—3次硅胶吸附色谱分离，才能得到满意的结果。

表8—7 含氮化合物色谱移动值

（己烷：氯仿=1:1 硅胶）

化合物	R_f	化合物	R_f
3-十八烷基咔唑	0.68	1,2-苯并咔唑	0.38
1,4,6,8,-四甲基咔唑	0.61	3,4-苯并咔唑	0.34
2,4,6-三甲基咔唑	0.52	喹啉	0.05
咔唑	0.42	5,6-苯并喹啉	0.03

对于氮含量的分析方法有多种，通常测定总氮含量有微库仑法（SY2507—83，ASTMD 3431—80）；微量克氏法（ASTMD3228—79）麝香草酚比色法（SY2677—77s）。测定碱性氮用高氯酸在冰醋酸和醋酸酐溶液中的非水滴定（UOP269—707）。

第五节 加氢脱氮

含氮化合物是石油产品的有害组分。脱氮最有效的方法是加氢。石油含氮化合物中主要是杂环化合物，非杂环化合物如胺、腈等加氢脱氮活性比杂环含氮化合物高，而且含量又小，在工程上意义不大。下面主要讨论杂环化合物加氢脱氮反应过程。

1.加氢脱氮反应历程

含氮化合物加氢脱氮包括C—N键氢解生成NH_3和相应的烃。整个反应可表示为：

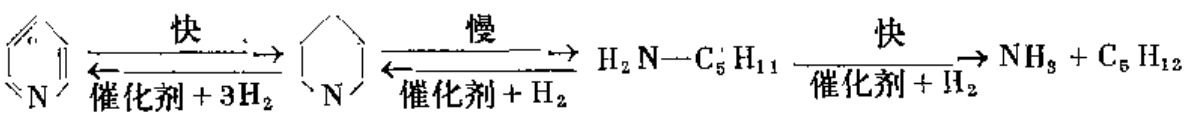
$$\text{含N化合物} + H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} NH_3 + \text{脱N的有机化合物}$$

在工业条件下，加氢脱氮伴随着有其它加氢反应发生。如烃加氢、加氢裂解、加氢脱氧、脱金属以及焦化等。

加氢脱氮历程和加氢脱硫是不同的，加氢脱硫主要是C—S键直接断裂放出硫，很有选择性。如二苯并噻吩加氢脱硫在高压、液相条件下（图8—2），直接脱硫生成联苯的选择性大于95%，接着进行的烃产物的加氢相当慢。

加氢脱氮则包括加氢和C—N键断裂两个反应，而且从芳环上脱去氮首先是环的饱和（加氢），然后才是C—N键断裂（氢解）。

吡啶在硫化的Co—Ni—Mo/Al_2O_3上的加氢脱氮历程为：



喹啉和吖啶加氢脱氮历程如图8—3、图8—4。

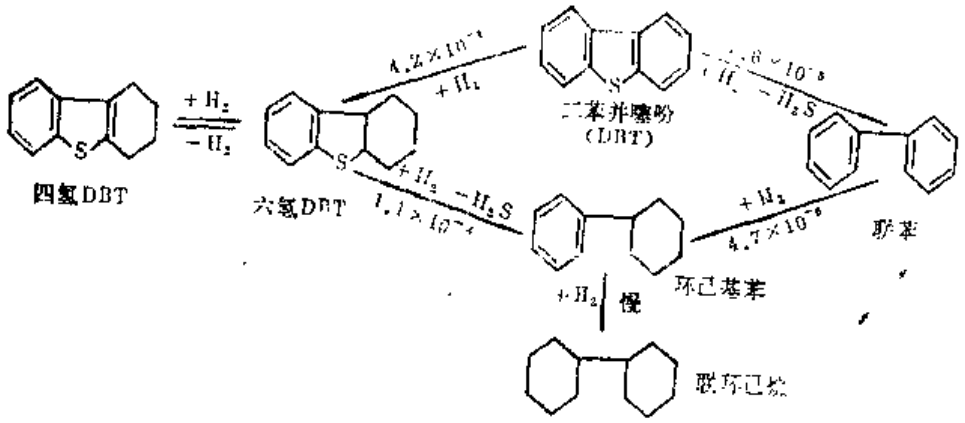


图8—2　二苯并噻吩加氢脱硫反历程

反应条件：300℃，10MPa，硫化Mo—Co/Al_2O_3催化剂

每个反应都假定为一级反应，箭头上的数字为速度常数，$m^2/kg \cdot s$

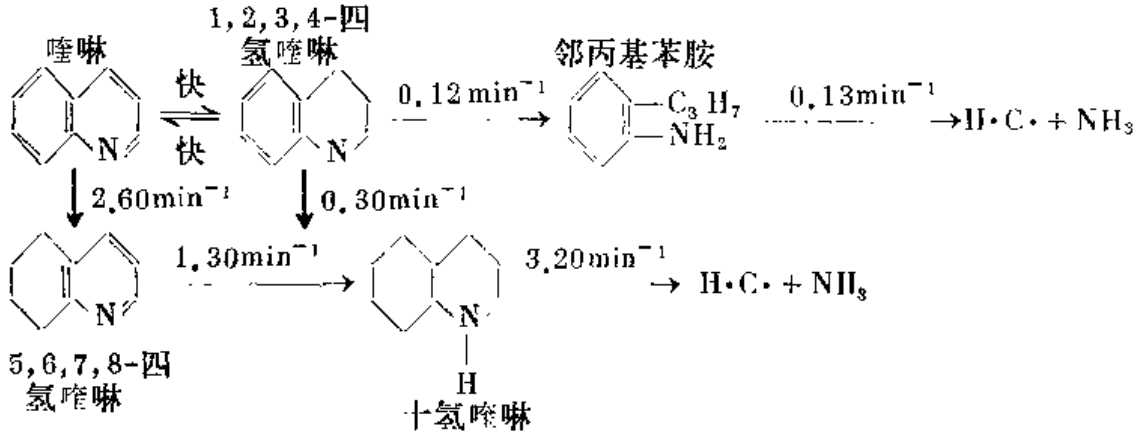


图8—3　喹啉加氢脱氮反应历程

反应条件：342℃，13.6MPa，硫化的Ni—Mo/Al_2O_3催化剂

箭头上的数字为假一级反应速度常数，$g_{0.1}/g_{cat} \cdot min$

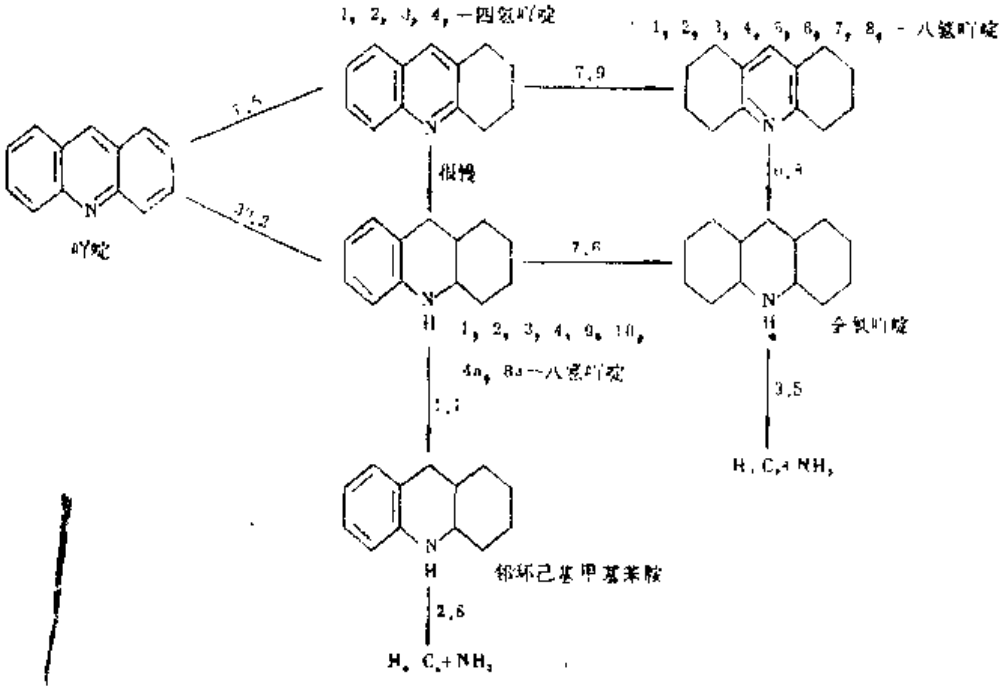


图8—1　叶啶加氢脱氮历程

反应条件：342℃，13.6MPa，预硫化，Ni—Mo/Al_2O_3催化剂

箭头上的数字为假一级速度常数

从图8—3、8—4中可看到，吡啉和吲哚的加氢脱氮，首先是芳环加氢，而含氮环加氢在动力学上更有利，接着是C—N键断裂。这就说明杂环化合物的加氢脱氮包括两种不同的反应，即加氢和C—N键断裂。加氢脱氮这种双功能性质要求催化剂也需具有加氢和键裂两种功能。

芳基含氮化合物加氢脱氮反应历程还表明加氢催化剂对加氢脱氮是非选择性的，与加氢脱硫的高度选择性截然不同。这些事实也说明在加氢脱氮中氢的消耗很高。

2.杂环上C—N键断裂机理

对于简单的独立环的打开，认为至少有两条道路是可能的，一是经由金属烷基中间物（图8—5），一是经由金属亚烷基中间物（图8—6）。

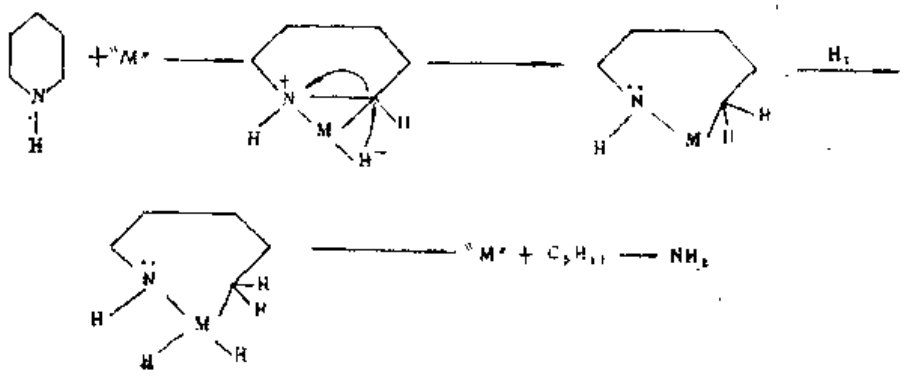


图 8—5

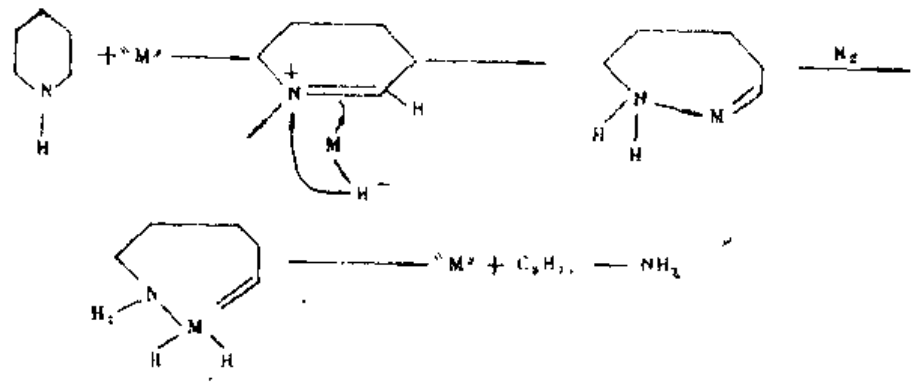


图 8—6

在研究中发现，在Co—Mo催化剂上加氢脱氮条件下，H_2O、H_2S及NH_3（它们通常是催化剂毒物）的存在使加氢脱氮催化作用反常地提高了。而且发现反应速度的增加发生在C—N键破裂/饱和环开环一步，而不是在氢一步。加氢脱氮催化活性的这种反常提高，被认为是由于H_2S、H_2O和NH_3对金属络合物的亲核进攻，促进了环的打开。图8—7是H_2S亲核进攻的情况。H_2O亦然。

也有人认为H_2S使金属氧化物催化剂变成了硫化物，因而提高了活性。

3.加氢脱氮过程的困难

在石油工业中，加氢脱N实际上是加氢脱硫的扩展，脱氮程度取决于原料性质、反应条件及催化剂类型。加氢脱氮的典型条件如下：

	温度，℃	压力，MPa	H_2流速，m^3/m^3	空速
轻　油	300～400	3.5～7.0	53.13～356.2	2～10
渣　油	340～425	5.4～17.0	356.2～1781	0.2～1

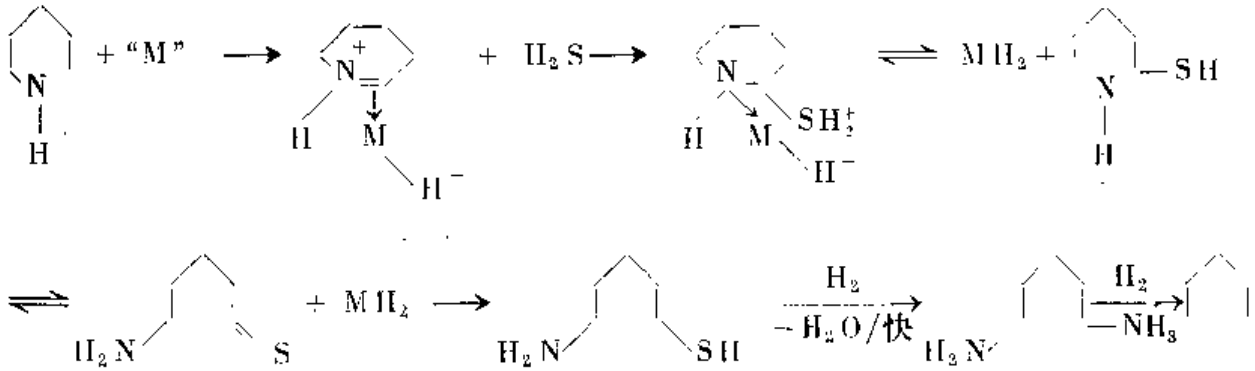


图 8—7

最常用的催化剂组成是 Co—Mo、Ni—Mo、Ni—Co—Mo及 Ni—W/Al_2O_3。Co—Mo（$CoMoO_4$）常用于加氢脱硫，Ni与W或Mo常选作加氢脱氮。

与加氢脱硫相比，加氢脱氮要困难得多，试验结果如表8—8。

表8—8　三种不同石油馏分加氢脱硫、脱氮比较

	S%（重）			N%（重）		
	原料	产物	脱除%	原料	产物	脱除%
Ⅰ	0.8	0.05	91	0.015	0.007	53
Ⅱ	1.19	0.07	94	0.056	0.011	27
Ⅲ	1.58	0.14	91	0.012	0.007	42

随石油馏分沸点升高，脱氮更难。其困难主要是由于 C—N 键断裂之前的芳环加氢。表8—9是芳环和饱和系统中C—C，C—N，C—S键强度。C—N键比C—S键强，在芳环中C—N键比C—C键稍强，而在加氢条件下，C—C键比C—N键要强些。

除了键的强度外，还有下面几种因素造成催化活性降低：①在加氢脱氮中形成的含氮二级产物比原料更难脱除；②由于较高分子量的高度芳香化的分子在催化剂上的竞争吸附，催化剂失活快；③高浓度含氮化合物的自身抑制；④随沸点升高脱氮困难，还由于金属如Ni、V 等沉积复盖了催化剂活性表面。

总之，石油馏分，特别是渣油脱氮非常困难。对重质瓦斯油及渣油即使在 40MPa 下也难完全脱氮。因面研究选择性高、活性好、寿命长的加氢脱氮催化剂是一项艰巨任务。

表8-9 多芳烃分子中碳与杂原子间的键能

键	键能，kJ/mol	键	键能，kJ/mol	键	键能，kJ/mol
C—H	414	N—H	389	C—S	272
C—C	347	C—N	306	C=S	536
C=C	611	C=N	615	S—H	347
C≡C	837	C≡N	892	C—O	360
		O—H	461	C=O	637

第三篇　石油含氧化合物

第九章　石油中含氧化合物分布及成因

将石油及石油产品中氧及含氧化合物含量的资料进行总结整理，是研究石油杂原子组成最困难的任务之一。对于所有杂原子化合物来说，把各类化合物全部分出并进行分离都会碰到同样的困难，然而对含氧化合物来说，还存在着使研究工作变得更加复杂的情况。首先，没有方便和精确的方法直接测定石油中的氧，通常氧的含量是从100%减去 C、H、N、S、总量而确定的，所得结果累积了所有元素测定的误差，因此通常是不够准确的；其次，石油和石油馏分易受二次含氧化合物的污染，例如受空气中氧的氧化而生成的产物的污染。这就难于保留石油组成原始特性而易出现虚假现象，因而常常对所得的定量结果难以作出正确评价，在个别情况下，对所鉴定的含氧化合物的来源的可靠程度也难于断定。

根据发表的资料，大多数石油中氧的含量为 0.1—1.0%（重），个别样品可达 3.0%。而在年轻的埋藏浅的油层中的石油及天然沥青中，甚至达 7.0%。曾证明，石油中氧的浓度随含油沉积层年龄和埋藏深度的增加而减少。通常在石油馏分中氧含量随沸点的升高而增加。大部分氧原子（有时达90%）集中在沸点高于400℃的渣油中，主要是在胶质-沥青质中。

第一节　石油含氧化合物的族组成

在石油及直馏馏分中发现有羧酸、酚类、醚类、酯类、酮类、内酯、酰胺、酸酐及其它族含氧化合物。在原油中最广泛存在的含氧化合物是酸性氧化物。首先是酸和酚，其总量通常用酸价（毫克KOH/克油）间接表示。根据对 460 多次分析的数据进行整理表明，石油的平均有机酸价随矿藏年代和深度增加而有规律地降低（表9—1）。平均酸价最高的石油是在深度不到1000米处开采的上新世石油。它们中有的（如阿塞拜疆）酸价可达16—17毫克 KOH/克油。古代的深度转化的石油其平均酸值最低（0.2毫克 KOH/克油以下）。岩石的组成和性质对石油有机酸价的影响很小。据表9—1，石油中酸性化合物的平均含量通常为0.0007—0.07毫克当量/克（即两个数量级范围），有时甚至达 0.3 毫克当量/克。已发表的含氧化合物族组成定量分析的结果是互相矛盾的。例如西西伯利亚和库页岛石油的羧酸浓度不超过0.05%（重），而在另一些文献中，同一石油KOH溶液的萃取量分别达2.7%（重）和4.8%(重)。这样大的差别大概是由于样品的选择、贮存及分析方法上某些系统差别造成的。为了避免加入这些方法因素，在研究石油中酸和酚含量变化的定性规律时，只能采用用同一类方法得到的结果（表9—2）。众所周知，用碱从石油中萃取的物质，绝大部分是羧酸和占酸性含氧化合物总量不到10%的酚类。但是根据表9—2数据，仅在古生代石油中，羧酸才在含氧化合物当中占优势，而且即使在这种石油中，酸比酚占的优势并不象上面说的那样明显。在中生代

表9—1 石油平均酸价与矿藏地球化学性质的关系

地层年代	矿藏深度范围 (m)	不同地层石油的平均酸价 (mgKOH/g)		
		陆源地层	碳酸盐岩地层	平　均
新生代	0—1000	3.24 (12)	—	3.24 (12)
	1000—2000	0.58 (24)	—	0.58 (24)
	2000—3000	0.32 (6)	—	0.32 (6)
	3000—4000	0.05 (1)	—	0.05 (1)
	4000—5000	0.83 (2)	—	0.83 (2)
	平　均	1.27 (44)	—	1.27 (44)
中生代	0—1000	0.89 (9)	—	0.89 (9)
	1000—2000	0.19 (23)	—	0.19 (23)
	2000—3000	0.10 (56)	—	0.10 (56)
	3000—4000	0.08 (14)	—	0.08 (14)
	4000—5000	0.06 (2)	—	0.06 (2)
	平　均	0.18 (107)	—	0.18 (107)
古生代	0—1000	0.38 (2)	0.38(4)	0.38(6)
	1000—2000	0.13(43)	0.15(56)	0.14(99)
	2000—3000	0.18(33)	0.06(9)	0.15(42)
	3000—4000	0.07(9)	—	0.07(9)
	4000—5000	0.06(1)	—	0.06(1)
	平　均	0.16(88)	0.14(69)	0.15(157)

* 括号中为样品数，将样品混匀测定。

石油中，酚的含量常比酸要大；在新生代石油中，酚差不多占酸性物质的70%。这个结论是很意外的，因为它与以前流行的概念互相矛盾。为了从高沸石油馏分中分出酸性物质，应用大孔阴离子交换树脂（Amberlite-A-29）代替碱抽提。麦卡（Mecay)得到了含羧酸、酯、吡唑和酰胺的浓缩物，其中酚含量高于15%。在许多馏分中，酚占酸和酚总量的80%以上。不同的石油酮、酸和酚的比例是不同的，且随石油埋藏深度、酸与酮的含量变化发生重新分配。如西西伯利亚石油在1000米以上的重质、高胶质石油中，主要是酸，在1700—3000米深的轻质少胶质石油中酮占优势，而含氧化合物的总含量保持不变。根据这些结果，应该承认，在石油和石油产品中，酸和酚以及酮的实际比例，尤其是受自然因素影响，它们的变化规律不能认为得到了最终解决。

石油中中性含氧化合物的浓度实际上没有报道。从高沸馏分中萃取氧化物效率低，无疑是对石油氧化物的族组成定量研究不够的原因之一。而石油中又主要是高分子含氧化合物。

表9—2 石油中平均羧酸和酚含量（%(重)）与地层深度和年代的关系*

地层年代	矿藏深度范围 (m)	石油中		占总酸性氧化物	
		酸	酚	酸	酚
新生代	1000—2000	0.035 (5)	0.089 (5)	28	72
	2000—3000	0.046 (1)	0.096 (1)	32	58
	平 均	0.037 (6)	0.090 (6)	29	71
中生代	0—1000	0.008 (4)	0.017 (4)	32	68
	1000—2000	0.015 (7)	0.011 (11)	58	42
	2000—3000	0.015 (18)	1.016 (18)	48	52
	平 均	0.014 (29)	0.015 (29)	48	52
古生代	0—1000	0.017 (1)	0.005 (1)	77	23
	1000—2000	0.023 (59)	0.019 (45)	60	40
	2000—3000	0.014 (4)	0.013 (4)	52	48
	3000—4000	0.001 (1)	0.001 (1)	80	20
	平 均	0.027 (63)	0.018 (51)	60	40

* 括号中为样品数，将样品混匀测定。

第二节 石油羧酸

石油羧酸的研究已进行了一百多年，60—70年代对石油羧酸研究的兴趣剧增，近15—20年，关于这些化合物结构方面的资料比过去的资料总和还要多。

羧酸在轻质馏分中的含量少，在初馏至200℃的汽油中，只有脂肪族酸，因为最简单的环烷酸和芳香酸的沸点也高于200℃。在350℃以下的煤油和柴油馏分中，酸的浓度明显升高，其中已发现有脂肪族酸、环烷酸和芳香族酸，在重质减压馏分及残渣油中，用碱萃取的酸量又减少了。

在石油中，已鉴定出大量各种结构类型的羧酸。这些酸的分子中，实际上含有各种各样烃和杂环的碎片；如西西伯利亚石油中酸的甲酯在骨架镍上250℃进行催化氢解时，曾得到了在汽油馏分中能够找到的所有异构烃。

绝大多数石油酸分子是一元酸。

一、脂肪族酸

已在很多石油中（如加里福尼亚、巴库、罗马尼亚、日本石油）鉴定出脂肪族酸（脂肪酸）以及末端含羧基的线型或分支结构的C_1—C_{35}的化合物。线型与分支结构酸的比例，看来与相应的烃的相应比例紧密相关，即与石油的化学类型有关。根据脱氧产物的组成判断（表9—3），在烷基-环烷基型的西西伯利亚石油中，正构酸占C_7—C_{19}脂肪酸的46%（相应的产品为C_6—C_{18}），而正构烷烃占C_6—C_{18}石蜡烃总量约49%。随着分子中碳数增加，无论脂肪酸中还是在该石油石蜡中，不带分支骨架的化合物的分率降低。在环烷基(阿塞拜疆石油)石油的煤油馏分中，α-位含甲基支链的脂肪族酸占优势，这与下述事实一致：在环烷基石油

中，只有极少量正构石蜡烃，且在低级烷烃中，单甲基取代物占多数。

表9—3 西西伯利亚石油轻质烃以及酸甲酯的氢解产物组成

（占沸点低于150 C的C_6—C_9总化合物的%（重））

	烃组成 / 化合物	C_6	C_7	C_8	C_9	C_6—C_9总量
汽油（初馏点至150℃）烃类	正构烷	10.51	8.71	6.66	2.34	28.62
	异构烷	10.49	7.38	8.16	4.46	30.79
	烷烃总和	21.00	16.09	15.12	6.80	59.01
	环戊烷	6.01	7.17	6.61	4.59	23.78
	环己烷	2.80	5.55	4.72	2.81	15.91
	环烷总和	8.81	12.72	10.73	7.43	39.69
	芳烃	0.08	0.41	0.81	—	1.30
	总计	29.89	29.22	26.66	14.23	100.00
酸脱氧产物	正构烷	3.57	6.10	9.72	17.10	36.49
	异构烷	0.60	4.63	10.21	27.97	43.41
	烷烃总和	4.17	10.73	19.93	45.07	79.90
	环戊烷	0.22	1.91	2.20	2.42	6.75
	环己烷	0.36	1.54	3.20	3.53	8.63
	环烷总和	0.58	3.45	5.40	5.95	15.38
	芳烃	0.14	0.57	4.01	—	4.72
	总　　计	4.89	14.75	29.34	51.02	100.00

另外，石油中高级正构烷基酸和石油烃的分布和岩矿有机组分的分布是相似的。从绿河（Green River）始新世页岩中萃取出来的有机质中，带偶数碳的酸比带奇数碳的酸要多得多，而奇数碳正构烷烃比偶数碳正构烷烃多得多。对于石油来说，这种占优势的现象没有代表性，只是在最年轻的变质程度不大的石油中，而且仅对于高分子化合物（高于C_{20}）才有不太明显的表现。

在主链中只含有一个甲基或一个乙基（这种情况少见）取代基的化合物，是一族重要的带分支骨架的石油脂肪酸。在这种低级酸中，已发现有较大量的异丁酸和异戊酸，2-甲基、4-甲基和3-乙基取代的戊酸，2-、3-、4-和5-甲基己酸。在石油的高级单烷基取代的脂肪酸中只鉴定出两种：12-甲基十四（反-异-15）酸和14-甲基十五（异-C_{16}）酸。在沥青矿中发现有范围宽广的异构及反-异构分支的酸的同系物，其中以C_{15}化合物的含量最高。

必须指出，单甲基取代的脂肪族烃同时也是石油中分布最广的异构烷之一，有的研究认为，在所有石油中，占单甲基烷烃总数一半以上的是2-、3-甲基烷烃，它们的结构与异构和反异构酸的碳骨架是一致的。

其它最有代表性的分支结构的石油脂肪族酸是类异戊二烯酸，如2,6,10-三甲基十一碳酸，3,7,11-三甲基十二酸，2,6,10,14-四甲基十五酸（降植烷），3,7,11,15-四甲基十六酸（植烷）和4,8-二甲基壬酸。值得指出的是，结构类似的类异戊二烯烃类是石油烷烃最重

要的类型之一。象在类异戊二烯当中一样，在石油的类异戊二烯酸当中，C_{19}酸(降植烷酸)和C_{20}酸（植烷酸）的含量最高。且降植烷酸和植烷酸的浓度随姥鲛烷和植烷的浓度而变化。将这些结果与上面所述正构烷与正构酸比例关系的数据进行比较表明，类异戊二烯酸和烷烃之间的相互关系与正构酸和正构烃之间的关系有所不同。

由此可见，从所有脂肪族酸的结构和数量分布的资料可以证明，它们与石油烷烃之间有着密切的成因关系。

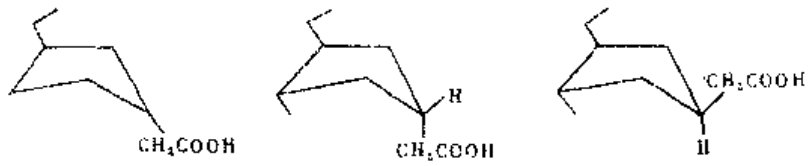
二、环烷酸

通常，在石油中环烷酸含量为0.03—3.0%（重），在环烷基石油中，环烷酸含量最大，可达石油总酸性物质的90—95%。在原油和石油产品中发现有在分子中含1—5个饱和环的酸，环烷酸分子中平均环数随沸点升高而增加。

关于单环和双环环烷酸分子中五员环和六员环相对分布的资料是不充分而且互相矛盾的。因此可以预料环戊酸和环己酸系列的比例随石油的化学类型和埋藏条件而有规律的变化就象结构相似的烃的比例关系一样。假如这个假定正确，那么，浅层油藏中年轻的环烷基石油中，环戊烷型应在脂环酸中占多数，而深层的甲烷-环烷基石油及甲烷型石油中，环己酸应占优势。

在单环酸分子中羧基（—COOH）或者直接连在环上，或者分布在脂肪链的末端。环烷上通常最多连接三个短的取代基，且多半为甲基。在多数情况下，甲基本身之间或与含氧取代基组成偕位基团。在六员环中有季碳的存在。在环己酸分子中，取代基的位置也和石油环烷烃一样，占据1,2-，1,3-和1,2,4-位置的情况最为普遍。

到目前为止，在石油中已确实鉴定出下列单环酸：环戊酸，2-和3-甲基-,2,2-二甲基-,1,2,2-三甲基环戊酸；环戊基乙酸，3-甲基-、2,3-二甲基-、3,3,4-三甲基和3-甲基，4-乙基环戊乙酸；2-甲基环戊丙酸；环己酸，4-甲基和2,2,6-三甲基环己酸。这些结构中仅对三种结构确定了准确的空间构型。在加利福尼亚石油中，2,2,6-三甲基环己酸有反式和顺式异构体，而且以反式酸占优势。而2,2,6-三甲基环己乙酸只有反式，3-甲基4-乙基环戊乙酸的可能的空间异构体当中，在大多数石油中化合物（Ⅰ）（看来是性质相近的反-、反-和顺-反式的混合物）和具有反-顺构象异构体（Ⅱ）的含量最多，然而顺、顺-异构体（Ⅲ）仅以杂质的形态存在。



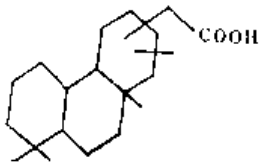
（Ⅰ）　　（Ⅱ）　　（Ⅲ）

在石油中有双环环烷酸存在，仅在最近十年来通过采用质谱才得到证实。已发现带有两个缩合环的环烷酸是广泛存在的环烷酸之一。双环酸与单环酸浓度随石油性质而变化。如在加州石油中，双环酸含量超过单环酸。尚无关于石油中有非缩合环环烷酸的报道。

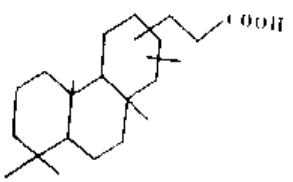
与单环酸一样，双环环烷酸的—COOH或者直接与环上碳原子相连，或者位于烷基链的末端碳上。在石油中，单体双环烷酸暂时还未鉴定出来。

从石油中分出的三环、四环和五环环烷酸分子结构，大多数是由缩合成线一多环系的环己环组成。如加利福尼亚石油中，两种三环酸的结构是$C_{20}H_{35}COOH$（Ⅳ）和$C_{23}H_{43}COOH$

（Ⅴ）。这两个化合物都未确定分子的空间构象以及甲基和末端连有带—COOH的烷基链的准确位置。这些酸在结构上与以前在石油中发现的戊环三萜烷烃相似。



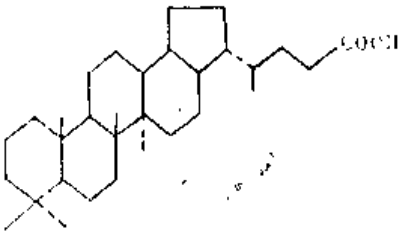
（Ⅳ）



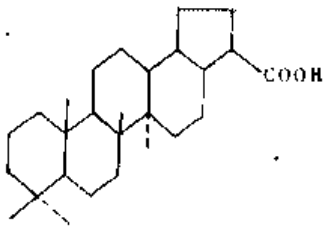
（Ⅴ）

在加利福尼亚石油中，四环酸占0.033%（重），其中鉴定出几个类固醇（甾族）化合物，有5α-和5β-孕烷-20-ξ-羧酸（C_{22}），以及5α-和5β-胆烷（C_{24}）酸。在C_{22}这对酸中，5α-异构物（反式）占绝大多数，而5β-（顺式）仅以痕量存在。在石油中，胆烷酸有两种异构物，其中5β-异构物超过5α-十倍以上，虽然5β-热力学上是较不稳定的。5α-C_{22}酸发现有两种在第20碳上（与羧基相连的碳原子）的差向异构体。除了已查明的化合物，在同一石油中还发现$C_{31}H_{39}COOH$酸，也属于5α-甾烷族的，但在C_{17}上有脂肪族取代基，此酸的准确结构还未确定。

石油中单体五个环的环烷酸一个也没有鉴定出来，但在与石油密切相关的沥青矿有机物中发现了何帕烷基醋酸（Ⅵ）和双-降何帕烷酸（Ⅶ），而且第一种酸只有17βH、21βH-异构形式。另外，14α-甾烷和17α-三萜烷系列比14β-甾烷和17β-何帕烷热力学上更稳定，且随着石油的变质程度而聚集在石油中。因此在石油中不排除有14α-甾烷和17α-三萜烷酸结构相似的化合物存在的可能。



（Ⅵ）



（Ⅶ）

石油中除脂肪族酸和环烷酸外，还有分子中含芳香核和杂原子碎片的酸存在。众所周知，在石油中存在从最简单（苯甲酸）到分子量达1400的复杂的芳香酸。从西西伯利亚石油中分出的酸的脱氧产品中，发现了C_6—C_3芳烃，数量不大（约占产物总量的5%），但却明显地超过石油的汽油部分中芳烃的含量（1.3%，表9—3）。C_8异构芳烃产物的比例很接近于石油汽油中的比例。在加利福尼亚石油中发现了各种多环烷芳香酸、多芳香环烷酸同系物，其分子中既有碳环结构，也有杂芳环结构，用质谱和核磁共振波谱的研究证明了石油中的单核芳香酸和双核芳香酸的结构特征。在八氢菲酸中，芳香环被取代的程度较弱，亦即处在三环体系的边缘上，而不是在中间。茚满和萘满酸中羧基（—COOH）显然与环烷环连接，而不是与芳香环连接。在环烷芳香酸的环烷部分含有偕-二甲基基团，位置与多环萜烯的相似。

在石油中还可能存在少量二元酸，已鉴定出二甲基-马来酸及其酐和1,2,2-三甲基环戊-1,3-二羧酸。有趣的是，从石油馏分中分出了二甲基-马来酸，假如它确实是石油的天然成

分，那么在石油组成中发现单体不饱和化合物是一种极少的情况。过去只在达尔斯石油中发现有 $C_{17}H_{33}COOH$（推测是油酸）和在一种美国石油中的三萜烯内脂（羟基桦木醇-2-烯）。

更有趣的是在石油中发现了氨基酸或肽（缩氨酸）的残片，后者在石油钒卟啉浓缩物水解时分解成游离氨基酸。

第三节 石 油 酚

虽然在石油和石油产品中酚的含量可观，但直至现在却很少进行研究，甚至不清楚用萃取分出的这些化合物，哪些是真正的天然组分或是属于虚假现象。以埃哈宾（库页岛）石油为例，曾证明蒸出的产品，特别是热裂化产物所含的酚，比用碱从原油中抽出的多得多。该石油的残渣馏分在加热或水解时，由于胶质和沥青质的剧烈破坏而形成低分子酚，在催化裂化产品中，酚较少。

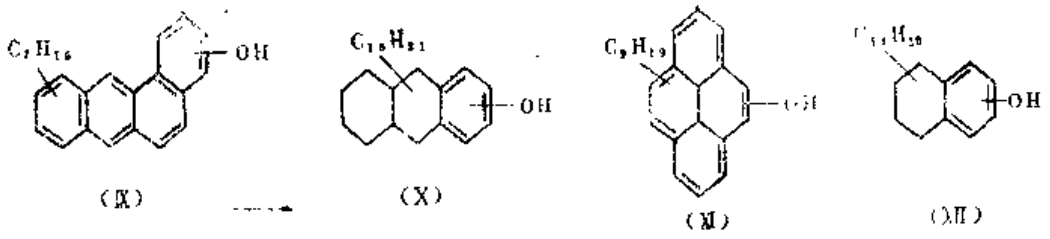
在石油产品中自动氧化形成的酚占总酚量的少部分。例如，对一个脱除酚的140—240℃的样品用空气在室温下氧化36小时（通气速度为5升/时），酚又重新生成，但其数量仅为直馏产物的十分之一。还发现，在柴油自动氧化中生成的酚，比远离芳香核带羟基（—OH）的醇要少得多（为十分之一）。这就产生了希望，即石油中酚的大部分是含在油层体系中。然而，酚浓度的定量测定结果是不稳定的，对于从同一口井或同一地层开采出的石油样品，可差3—4倍。

从西西伯利亚石油中用气体色谱鉴定出的有低级酚、苯酚、甲酚、二甲酚以及C_9酚的异构物。在所有被研究的石油中，酚的浓度按下列次序增长：$C_6<C_7<C_8<C_9$。在西西伯利亚的侏罗纪和古生代石油的甲酚中，邻位异构物占优势；在下白垩纪石油中，间位异构物又居首位。在间二甲酚中多数是具有间二甲酚碳骨架的化合物（2,4-，2,5-，少数是2,6-和3,5-二甲酸），而邻二甲苯的羟基衍生物的浓度最小。在西西伯利亚石油中C_9甲酚的主要代表物之一是2,4,6-三甲酚，其含量随埋藏深度加深而增加。对这个现象目前还没有做出解释。尽管它的重要性是显然的，因为具有屏蔽酚羟基的化合物可以有效地抑制自由基链反应，其中包括在地层条件下进行的石油转化反应。在埃及石油中，借助纸上色谱发现了β-苯酚。

在石油的高沸馏分中发现有分子中带6个以下缩合芳环的酚类。从加州石油中分出的酚浓缩物的分子质谱中，最强的峰是m/e为328、330、342、344、356和358的离子峰。并且发现m/e为342的离子是由IX和X类型化合物按1:4比例形成的，m/e为344的离子是由XI和XII类型化合物按3:7形成的含氧化合物，其余全是IX—XII物质最近的同系物。

斯奈德（Snyder）等从加利福尼亚威明顿石油的204—371、371—454、454—538 C馏分中找到最重要的一族含氧化合物是组成为 $C_nH_{2n-z}O$（z=6—28）的酚类。浓缩物的红外光谱图中除在3620cm^{-1}有明显的吸收外，在～3540cm^{-1}也具有明显的吸收带。这个吸收带是与参加形成分子内氢键的—OH相应的吸收区。在按z值的化合物浓度的分布中，在z=14处发现有突跃现象（浓度的增高）。根据这点作出了结论，在这个石油中的酚的分布是很宽的，而在二芳基酚中，邻苯基酚(XIII)或者甚至是邻羟基二苯甲酚（XIV）占优势。然而，尽管与z=12的相应的化合物的含量较多，烷基萘酚 $C_nH_{2n-12}O$ 在石油中的浓度很低，甚至不存在。如果考虑到在石油烃当中二苯基特别是二苯基烷烃分布程度极小，这个结论是出人意料和奇怪的。

后来，麦卡等在研究各种石油370—535 C和535—675 C馏分的酸性组分时（其中包括威



(Ⅸ)　(Ⅹ)　(Ⅺ)　(Ⅻ)



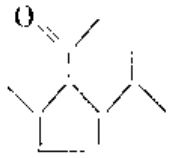
(ⅩⅢ)　(ⅩⅣ)

明顿石油），证实了分子内氢键的羟基化合物的存在，并指出这些化合物应属于邻苯基酚（ⅩⅢ）。然而，甚至在得克萨斯石油中分出的酚浓缩物中，该浓缩物在红外光谱 3542cm^{-1} 处有反常的强吸收，$z=10$ 和12 的组分含量比其它任何含氧化合物都大。可惜的是没有确定 $z=12$ 的物质是什么类型的化合物，是萘酚还是三环烷基酚。麦卡关于 400—500℃馏分中石油酚的基本结论归结为下列几点：① 大部分是游离酚，在红外光谱上的 3585cm^{-1} 处（在 CH_2Cl_2 中）吸收；②带分子内氢键的酚，通常比游离酚含量少；③物质的分子量在225—425之间；④烷基酚含量少；⑤在酚中，大多数化合物含具有烷基取代基的饱和环；⑥随分子中芳环数增加，在烷基中的碳原子的分数降低。以我们的观点，上述研究工作是高级石油酚最有水平的研究工作，但这些研究结果令人信服地显示出对这些化合物研究得还十分不够。因此，对光谱和质谱数据的解释必须采取批判的态度。

第四节　中性含氧化合物

关于石油中性含氧化合物的组成和结构方面的资料特别少。

石油中最有代表性的中性含氧化合物之一是酮。在加利福尼亚石油的汽油馏分中，鉴定出六种这类单体脂肪化合物：丙酮、甲-乙酮、甲-丙酮、甲异丙酮、甲丁酮和乙异丙酮。在威明顿石油的200—675℃所有馏分中，酮占脂肪族中性含氧化合物的主要部分。从该石油中分出0.0005%的乙酰基异丙基甲基环戊烷（ⅩⅤ）。在同一石油中鉴定出未取代的茚酮，并且



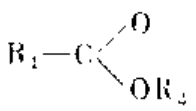
(ⅩⅤ)

证明另有在取代基中有1—3碳原子的同系物存在。这些同系物的最大部分是二甲基-和乙基-茚酮，其烷基在4和1位置上。在威明顿石油的高沸馏分370—450℃中，发现有苯基酮，主要是苯乙酮的环烷衍生物和苯衍生物。在石油的重质和残渣油中存在有脂肪族酮，在富有酚类的残渣油中有醌存在。

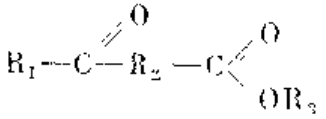
石油羰基化合物的第二个重要类型是酯类，这类含氧化合物的浓度通常是按皂化前后酸价之差来评定。近年来，广泛采用基于分析红外光谱中C=O吸收的方法。借助红外光谱法，

得日基涅（Гюнкоп）测定了29种各产地的石油中酯的含量，他认为在大多数石油中，只存在原生酯。虽然不排除某些样品被在石油开采及脱水中所采用的表面活性剂污染，或贮存样品时被形成的氧化产物污染的可能性。他所发现的酯都是高分子的，在轻质油中不存在，有时仅在525℃前的减压馏分中能够遇到。在各种石油高于525℃的残油中，酯的含量为0.0—1.3%。在中东、利比亚、南斯拉夫石油中酯的浓度极少（0.1%以下），而在委内瑞拉、特里尼达，西非、加拿大的石油中酯的浓度较高，且酸值高。

在加利福尼亚石油中发现的饱和游离酯的结构为：



（XVI）



（XVII）

具有饱和醇碎片的酯在石油中应比酚酯更普遍，因为酚酯不稳定，在加热和水解时易被破坏。在石油中鉴定出的唯一酯化合物是羟基别榍木-2-烯的内环酯，不是芳香结构的。

库页岛石油胶质和重油皂化和热解时生成相当数量的酚，而—COOH基团的浓度未变。根据波得克列特诺夫（Подклетнов）的意见，这表明在原始物质的组成中有醚存在，更确切地说，有与其它碎片通过醚键相连的酚氧基存在。在碳连接在芳香系统的低分子醚中，仅在加利福尼亚石油中发现了烷基二氢苯并呋喃（苯并二氢呋喃）及其分子中含有五环的环烷衍生物，这些化合物的精确结构还未确定，在馏分中苯并二氢呋喃的浓度不超过馏分的0.08%（重）。在石油中还存在相当数量的芳香杂环上含氧原子的芳基呋喃。这类含氧化合物的分子中，除了呋喃环外，还含有1—4个苯环缩合成多芳香系。

在石油中鉴定出的单体呋喃衍生物中只有二苯呋喃的某些同系物，其中有1-甲基，2-(或3-)甲基和1,8-二甲基二苯呋喃。

石油多环物质的组成中有可能含呋喃碎片，这些物质的分子中含有一个以上的杂原子。如在加利福尼亚石油中有苯并呋喃、二苯噻吩、苯并二氢呋喃和苯并呋喃酚。

关于石油中存在游离醇的问题到目前尚未解决，虽然在酯的组成中无疑含有结合状态的醇。在绿河页岩的有机组分中，发现有少量在1或2位上含—OH羟基的C_{13}—C_{20}饱和类异戊二烯结构链的醇，以及带线型烷基链的醇。考虑到很多烷烃、甾醇、三萜烷烃及其它烃类和石油及岩石分散有机质中的含氧化合物在结构上完全相似，可以推测认为，在石油中含有结构类似的醇，预料在不久的将来会被鉴定出来。

第五节　石油含氧化合物的成因

石油含氧化合物属于地层有机物体，它们与生物合成物质以及石油烃类在起源上的同属关系表现得最明显，这不仅仅可以用它们在结构上十分相似这一事实来证明，而且通过模型试验也可以证实。

人们认为，在石油中发现的线型结构的含氧化合物是脂肪族骨架的残存物，这些骨架是所有有机体类脂化合物的主要结构碎片。所有生物合成物质的固有特征是，带偶碳数脂肪酸和奇碳数正构烷烃占主要地位。这种特征在某些变质程度低的石油中能够保留下来，但是不十分明显，而且限于一定的分子量范围。石油中偶碳酸和奇碳正烷居多现象的消失，可以用原始脂肪酸同时进行脱羧基、氧化以及还原这些地层降解作用来解释。利用模型试验证明，在

150--250 C时，在无水存在的情况下，在干燥泥土上发生的降解作用遵循正碳离子机理，而在潮湿粘土上发生的这种作用却遵循自由基链锁机理。

石油异构酸以及反异构酸和与之相应的2-和3-甲基烷烃的原始物，是在类脂化合物和微生物当中广泛存在的结构上与之相类似的一些天然物质。

人们认为，在石油中发现的分子中碳数在20以下类异戊二烯酸和类异戊二烯烃的重要前生物，是植物叶绿素组成中以结合形式存在的植醇（反-3,7R、11R，15-四甲基-十六-2-烯-1-醇），因而在生物界中大量存在。这种成因关系不仅在形式上被结构上的相类似所证明，而且也被分子的绝对构型相类似所证明。

对于从绿河（Green River）页岩中分出酸类进行非对映立体组成的研究（diastereomeric），并与生物合成植醇的立体化学进行比较证明，石油类异戊二烯酸类乃是双键非立体有选择还原和氧化过程的产物，但在过程中使远距植醇链断裂处的非对称中心得到保留。

细菌叶绿素组成的法呢醇，对C_{15}和C_{15}以下的类异戊二烯化合物的生成有一定的贡献。

牛栊儿基橙花叔醇或鲨鱼烯型的三萜烯，C_{30-45}的桦木酚，植物中的C_{45}茄呢醇，乳酸杆菌类脂化合物的细菌萜醇以及其它物质等，均可成为在页岩中发现的C_{21}和C_{22}类异戊二烯酸以及在石油中发现的C_{25-25}类异戊二烯类化合物的生物前生物。

关于石油中多环含氧化合物的起因，可以作出有根据的解释。

在石油中发现了孕烷羧酸以及胆烷酸的结构及其异构物组成，这使我们能够肯定地认为，在生命有机体中的下列甾族组分是它们的前生物，即：胆汁酸、甾醇、皂草甙。

五环三萜烷可以认为是何帕烷酸类（Ⅵ，Ⅶ）的原始物，而这些萜烷在高级植物、蓝绿色海藻以及原生核微生物当中大量存在。

在石油中羟基别桦木-2-烯的出现，也是用植物三萜烷的降解进行解释的。饱和双环和三环的石油酸，很可能是三萜烷和甾族化合物的氧化分解产物。

根据推测，2,2,6-三甲基环己基羧酸以及2,2,6-三甲基环己基醋酸有可能是在β-胡萝卜素氧化时生成的（在β-胡萝卜素分子的两端分别带有取代的六员环）。然而石油中其它低级含氧化物，由于分子尺寸小，所以，通常无法得到可靠信息来查明它们的前生物是什么。

关于石油芳香族含氧化物的起因及生成的途径至今也尚未查明。有一种假设认为，这些物质也和石油中其它芳烃组分一样，很可能是由多环的和不饱和的生物原生化合物，通过原始分子的分段芳构化而生成的。

不能排除这样一种看法，即生物起源的前生物并非石油含氧化合物唯一的直接原始物。并且也不能排除，在埋藏在不很深地层中的石油，大部分含氧化物可能是已经形成的石油体系组分的二次地表风化的产物。烃类以及由这些烃类生成的含氧化合物，在结构上有共同的相似性，也是这一过程的必然结果。

综上所述，石油含氧化物这个实例，比石油其它杂原子化合物能更清楚地说明，所有石油组分在起因上都具有共同的属源，共同的生物源的前生物以及在石油成因不同阶段上的互相转化。毫无疑问，上面提出的关于因起源关系而决定了各种石油组分在结构上相似这一定性推断，将随着新试验数据的积累，通过个别化合物浓度的定量测定而得到进一步充实和证明。

第十章　中质石油馏分和燃料中的含氧化合物

石油馏分和石油产品的一个重要特性是含有吸附胶质。吸附胶质中差不多有三分之二是含氧化合物，其余是含氮和含硫化合物以及高分子缩合产品。一般直馏馏分胶质含量为0.2—0.5%，裂化产品为0.5—3.0%。

石油馏分中的含硫、含氮化合物是从石油中转化来的，而含氧化合物则主要是由于油中某些不稳定烃自动氧化聚集的。裂化油中不稳定烃含量多，它们是氧化物的主要来源。另外，热作用对石油含氧化合物的转化有极大影响，随馏分沸点升高，各类含氧化合物的量增加，在石油残油和400—490℃馏分中达最大。

第一节　石油馏分中烃的自动氧化

馏分中含氧化合物的浓度不仅与馏分组成及进入的空气量有关，而且与氧化条件有关。

在石油产品贮存过程中，烃的自动氧化速度开始很快，以后，石油产品为含氧化合物饱和，且一部分含氧化合物表现出抑制作用，这时自动氧化速度可能降为零。有时形成的含氧化合物的数量与消耗于形成聚合产品的数量相当，而且，其聚合产物从溶液中析出形成两相，这时即达到动态平衡。如果是加氢产品，其自动氧化过程一开始就很剧烈。

石油产品中，烃的氧化取决于进入液相的空气和石油产品的组成。最初是较不安定的烃氧化，而后是较安定的组分氧化。

各类烃氧化倾向按下列次序降低：

环二烯＞环烯＞烷芳烃＞环烷烃＞烯烃＞正构烷＞异构烷

石油烃的氧化产物大多数是带有饱和或不饱和支链的环状结构。烷烃和环烷烃的氧化比带饱和支链和不饱和支链的芳烃要慢得多，而且烷烃和环烷烃的氧化产物不易深度集聚。

在燃料贮存和运输过程中，容器的腐蚀产物，如一些金属硫化物、氧化物是自动氧化过程的催化剂。含氧化合物在烃与非烃的复杂混合物的环境中形成，这种环境也在很大程度上影响着过程的深度和速度。

石油产品若在惰性气体或隔绝空气下运输，能限制或完全预防烃的自动氧化，但很难实现，因而自动氧化（或多或少）对较不稳定的烃是不可避免的。

下面研究影响石油产品中烃的自动氧化速度和深度的因素。

一、氧在石油产品中的溶解和扩散

石油产品的烃被溶于其中的空气中的氧所氧化。在低温下，自动氧化在扩散区进行，氧化速度实际上与温度和烃的转化深度无关。随温度升高，出现了复杂的扩散特性，不仅影响到氧化速度，而且影响到反应产物转化的程度。在这个条件下，过程逐渐过渡到动力学区，所有转化阶段过程的速度首先由温度所确定。

氧化过程一般分两步进行：首先是物理过程，即空气进入烃溶液中，然后是化学过程，这时最不稳定的烃与氧发生相互作用。

空气中的氧往往是由于搅和(如运输、倾倒等)渗入到石油产品中去的。然而石油产品经常处于不动的状态，在这个条件下，氧从空气中渗进主要是由于扩散。假如氧与烃作用的速度小于扩散进入溶液的速度，那么石油产品中氧的浓度将增加，直至达到极限溶解度值。假如氧与烃作用的速度大于扩散到液相中的速度，那么氧的浓度可能低于极限溶解度值，在这种情况下，烃的氧化速度由于缺氧而下降。通常，消耗于自动氧化的氧量与它在石油产品中的极限溶解度相比要小得多。

氧在液体烃中的溶解度受各种因素影响。首先是表面张力。气体在液体中的溶解度与液体的表面张力有关，表面张力愈低，氧的溶解度愈高。其次随着烃密度、分子量增加和沸点的升高，氧在烃中的溶解度降低。在18—20℃下各种石油产品溶解氧量（l/m^3）如下：

石油醚（沸点：65℃，$\rho=0.668$）：436

汽油　（沸点：65—100℃，$\rho=0.709$）：312

煤油　（沸点：200—340℃，$\rho=0.809$）：170

氧的溶解度（l/m^3，25℃）随氧的分压的增加而增加：

氧分压，kPa	13.3	21.3	53.2	101.0
在瓦斯油中（$\rho=0.8162$）	20.3	32.0	81.0	154.0
在戊烷中（$\rho=0.6303$）	70.0	123.0	304.0	576.0

在下列商品燃料中，20℃，101kPa时，通常溶解空气中的氧的数量（l/m^3燃料）为：

车用汽油：53—55，喷气燃料：37—50，柴油：33.4

在16℃时，ρ_4^{16}为0.766—0.828的各种煤油中，溶解空气中的氧量为123—153l/m^3。

二、烃的自动氧化机理

在烃氧化中最初的基本活动是形成过氧化自由基ROO·，它与被氧化的烃反应形成烃基过氧化氢ROOH和自由基R·。

烃基过氧化氢是烃氧化最初比较稳定的中间产物，曾从各种烃的液体氧化产物中分出的过氧化物几乎全是由烃基过氧化氢组成。然而也有资料表明，所形成的过氧化产物不含烃基过氧化氢。如在环己烷氧化为醇时，用示踪原子确定，得到的部分环己醇不是直接由过氧化自由基，也不经过环己基过氧化氢形成。某些含氧化合物可能比原始烃含有更少的碳原子，这是由于自由基ROO·在C—C键上的分裂造成的。因此，烃氧化的所有中间产物和最终产物是由于自由基ROO·和烷基过氧化氢转化的结果。总之，烃的自动氧化伴随着形成烃基过氧化氢。

近年来研究的氧化机理如下列方程所示（划线的表示主要反应）：

$$RH + O_2 \rightleftharpoons R\cdot + HOO\cdot \qquad (1)$$

$$2RH + O_2 \longrightarrow 2R\cdot + H_2O_2 \qquad (1a)$$

$$\underline{R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot} \qquad (2)$$

$$\underline{ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot} \qquad (3)$$

$$ROO\cdot \longrightarrow R'CHO + R''O \quad (3a)$$

$$ROO\cdot + ROOH \longrightarrow ROH + O_2 + RO\cdot \quad (3b)$$

$$ROO\cdot + ROH \longrightarrow R'COR'' + RO\cdot + H_2O \quad (3c)$$

$$\underline{ROOH \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH} \quad (4)$$

$$ROOH + RH \longrightarrow RO\cdot + R + H_2O \quad (4a)$$

$$ROOH + ROOH \longrightarrow RO\cdot + ROO\cdot + H_2O \quad (4b)$$

$$ROOH + R'COOH \longrightarrow [ROOH\cdots R'COOH] \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH + R'COOH \quad (4c)$$

$$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot \quad (5)$$

$$ROOH \longrightarrow R'COR'' + ROH + H_2O \quad (6)$$

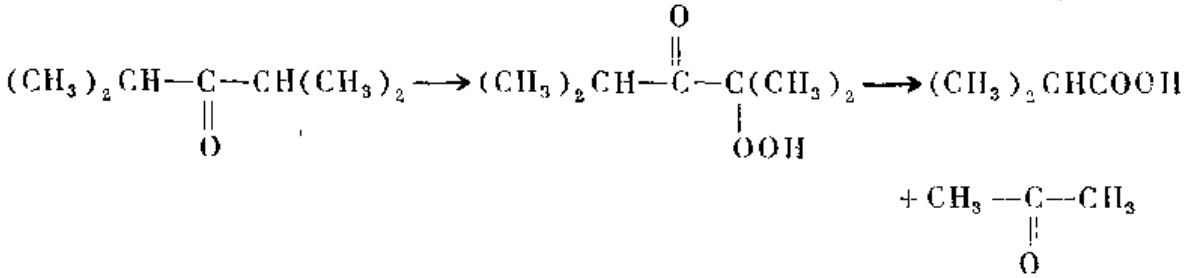
$$ROO\cdot + ROO\cdot \longrightarrow R'COR'' + ROH + O_2 \quad (7)$$

烃基过氧化氢分解成自由基，按单分子反应和烷基过氧化氢与原始烃的双分子反应(4a)进行，而且，在能量上双分子反应比单分子分解更有利。自由基形成的速度取决于在氧化混合物中的烃的性质。

按反应（4）和（4a）形成自由基只是在氧化深度较浅的阶段。这是属于石油烃储存和运输过程中的自动氧化。在含有不饱和烃和烷芳基的烃混合物中，氧化过程的发展是相当快的（在环境温度下）。

醇和酮也是烃基过氧化氢的分解产物，它们有可能氧化形成复杂的缩合产物。然而在石油馏分长期储存条件下，醇、酮、酸是很稳定的，它们的进一步转化进行得很慢。由不饱和烃得到的醇、酮，其氧化结果是形成不饱和羧酸。但是在石油产品的含氧化合物中，还未发现不饱和羧酸。

从烃馏分分出的大部分饱和羧酸的分子量比烃馏分要大得多，这是因为它们主要是从原料油直接进入馏分中的。酮进一步氧化可形成羰基过氧化氢，后者分解时，伴随着 C—C 键的破坏形成分子量比原料酮小的酸和酮。



在石油产品中，醇和羧酸相互作用形成酯。酯化速度取决于醇的化学结构，有下列顺序：伯醇＞仲醇＞叔醇。因此，在石油含氧化合物中遇到的主要是伯醇酯和少量仲醇酯。

在石油馏分中，不太稳定的烃自动氧化成较稳定的烃，而且在馏分中的其他物质如含氧、含硫、含氮的化合物也参加反应。

第二节　烃的结构对自动氧化过程的影响

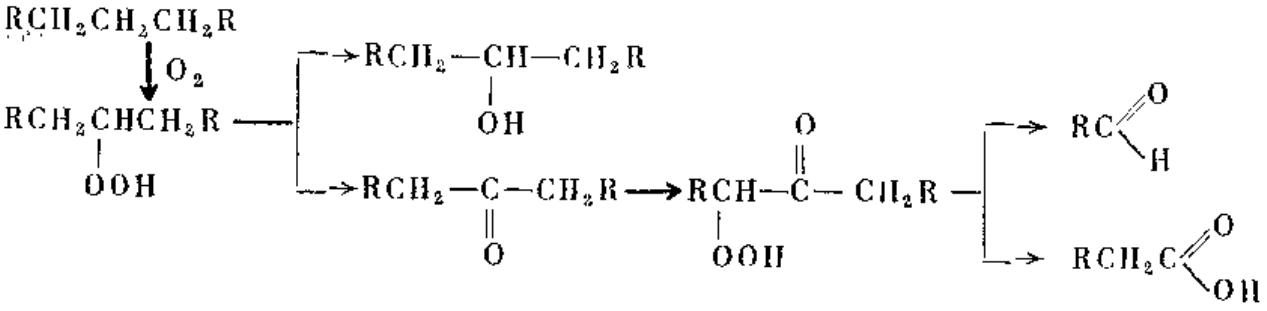
一、饱和烃

烷烃和环烷烃是石油产品中最稳定的烃，但也能进行自动氧化。氧化所得到的饱和含氧化合物也比较稳定，它们能溶于烃介质中，而且在通常情况下几乎没有形成缩合产物的倾向（不饱和烃和芳烃氧化物则有此倾向）。

烷烃、环烷烃按下列过程氧化：

$$\text{烃}\longrightarrow\text{烃基过氧化氢}\begin{cases}\longrightarrow\text{醇}\\ \longrightarrow\text{酮}\longrightarrow\text{酸}\end{cases}$$

对于烷烃，除了端基（甲基）碳很少发生氧化外，所有碳链都可发生氧化。因此，烷烃氧化主要得到仲烷基过氧化氢。仲烷基过氧化氢分解得到与原来碳原子数相同的醇和酮。酮进一步氧化得α-羰基过氧化氢，α-羰基过氧化氢再分解为醛和酸：



带叔碳的烷烃可以形成双原子过氧化氢：

$$(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2\xrightarrow{O_2}(CH_3)_2CHCH_2\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2\xrightarrow{O_2}(CH_3)_2\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$$

由双原子过氧化氢可得二酮和二醇。

环烷烃在温和的条件下氧化成过氧化氢，最后可得相应的环醇和环酮。在更激烈的条件下发生环的分裂，同时生成二元酸、酮酸和酮醇。烷基环烷烃的氧化首先发生在侧链上，通常得到α位的叔碳原子的过氧化氢。

二、烷芳烃

烷芳烃氧化的一般过程是：

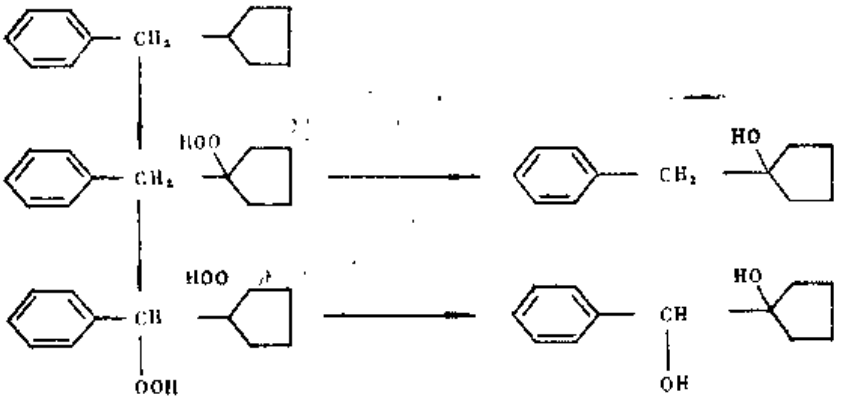
$$\text{烃}\longrightarrow\text{过氧化烃}\longrightarrow\text{醇}\longrightarrow\text{酮}$$
$$\downarrow$$
$$\text{其它产物}$$

与烷基环烷烃相同，烷芳烃氧化时，氧原子最容易与侧链上的叔碳结合，烷芳烃过氧化自由基与烃分子作用形成相应的醇和新自由基：

$$(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle O\cdot}{\underset{|}{C}}CH_3+(C_6H_5)_2CHCH_3\longrightarrow(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}CH_3+(C_6H_5)_2\dot{C}CH_3$$

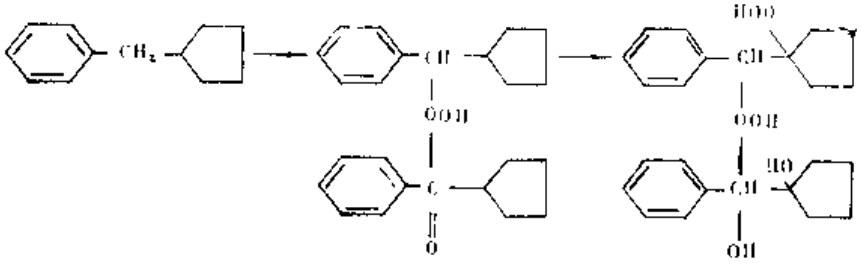
分子中同时还含有芳环和环烷环时，氧化过程仍符合一般规律。例如，苄基环戊烷氧化

时（130 C，短时，无任何引发剂），得到单过氧化氢；它们部分破坏生成醇，部分氧化为不稳定的二过氧化氢，然后分解得二醇：



苄基环戊烷在相似条件下自动氧化时，最初的产品是单过氧化氢，分解产物之一是酮，还有二醇。显然二醇是由不稳定的双过氧化氢（由单过氧化氢氧化生成）分解的：

α-过氧化氢基苄基环戊烷

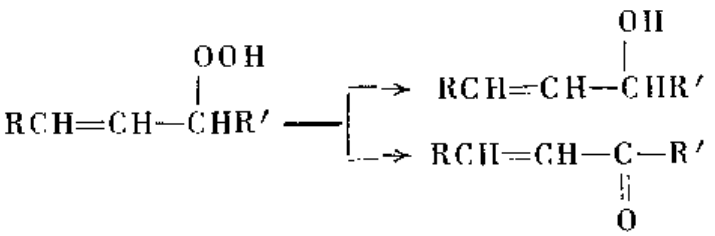


苯基环戊酮

因此，在结构复杂的饱和烃自动氧化时，氧不仅与环烷环上的叔碳原子相结合，而且与活化苯环的甲基链相结合。这些烃的自动氧化产物主要是醇，少量的酮和二醇。

三、不饱和烃

石油中的不饱和烃是得到含氧化合物的主要来源，在温和条件下，很多不饱和烃几乎能定量地氧化到过氧化氢。在石油产品中，可能含有下列不饱和烃：带不饱和侧链的芳烃、环烷烃、环烯烃、二烯烃、烯烃及混合结构的烃。不饱和烃数量不大，但是在通常的燃料储存运输条件下很易氧化。氧化时，氧主要是与连有甲基的碳结合，而且是在不饱和键的α位上。烯烃取代基越多，烃基过氧化氢产量越低，被氧化的碳就愈接近于双键的链端。烯基过氧化氢的分解产物是醇和酮，并保留原来的不饱和成份：



在一定条件下，烯烃的自动氧化可能进行到生成环氧化合物。环氧化合物分解得到带有比原始烃更短的碳链的醇和醛：

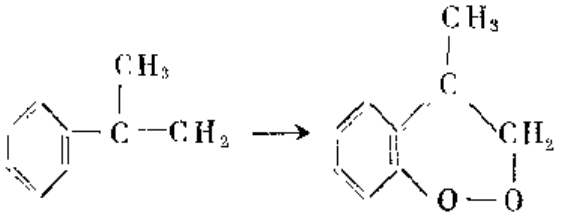
$$RCH{=}CH{-}CH_2R' \longrightarrow RCHO + R'CH_2{-}CHO$$

$$\longrightarrow RCH{-}CH{-}CH_2R' \longrightarrow RCH(OH){-}CH(OH){-}CH_2{-}R'$$

环烯过氧化氢分解产物（醇和酮）也保存不饱和键。

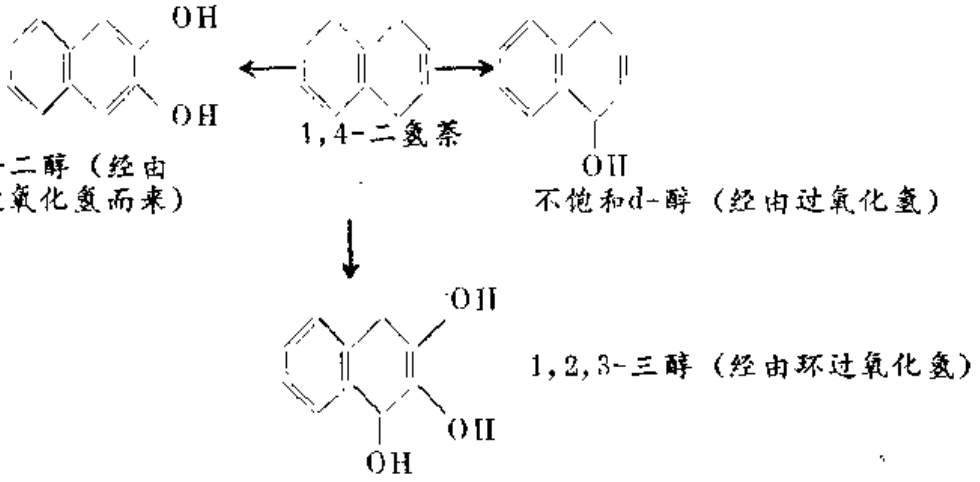
假如双键位于环和侧链上，如4-乙烯基环己烯，那么氧与叔碳原子反应，此叔碳原子为环和侧链共用。

带不饱和侧链的芳烃，根据化学结构和性质可能形成某种类型的过氧化氢。在苛刻的条件下，形成环过氧化氢的同时，伴随着有芳香环转化为环己二烯，这是苯环上带有季碳原子的异丙烯基苯所特有的：

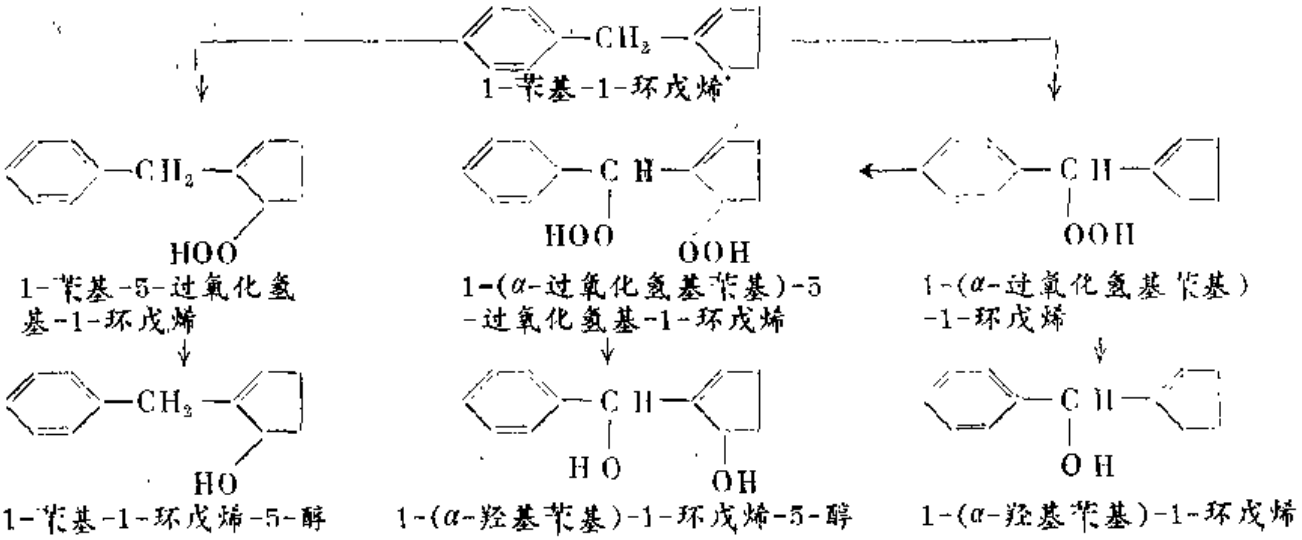


在烯基芳烃氧化时，若侧链的不饱和键与芳环共轭，则得到环过氧化氢，若不饱和键远离芳环，则产物与烯烃产物氧化时一样。

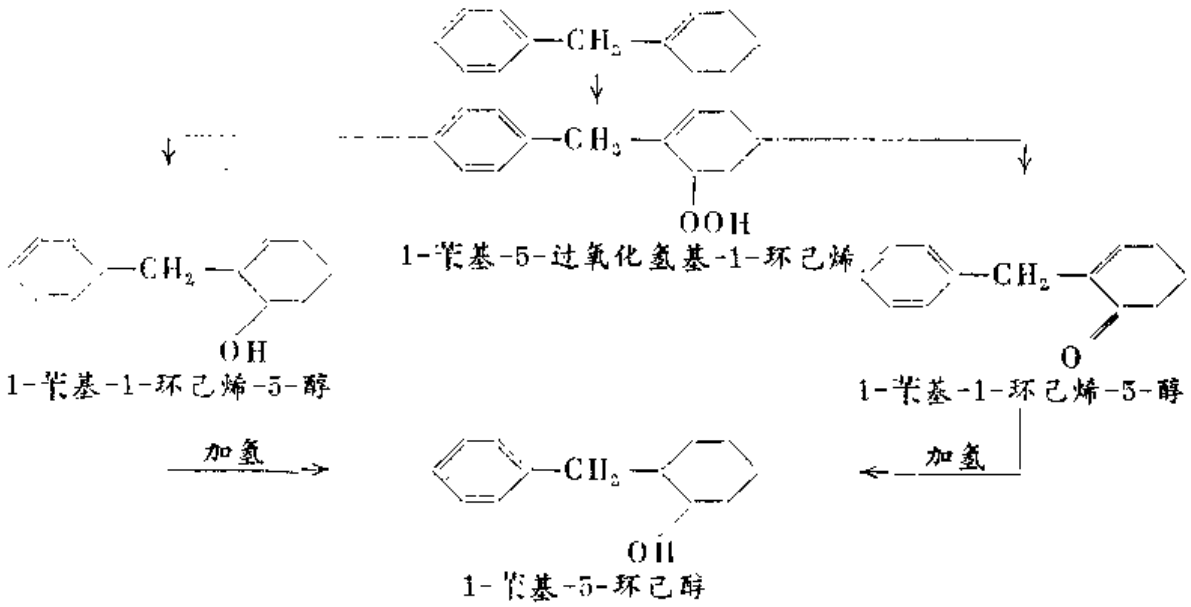
由缩合芳环和环烷环组成的烃自动氧化时，如1,4-二氢萘，则得到下列化合物：



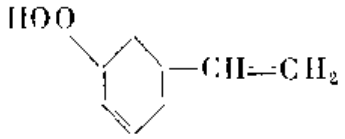
不饱和键促进了氧与叔碳原子的结合，在苄基环戊烯（或环己烯）自动氧化时（无引发剂，在比较低的温度下），曾得到下列产物：



苄基-1-环己烯在相似条件下的自动氧化历程如下：



不饱和烃自动氧化时，氧常常与双键碳α位的碳原子相结合，双键保留（在某些情况下，可能运移）。但也有例外，如在乙烯基环己烯自动氧化时（在加氢萘、苯等溶剂中），也得到醇和酮，但其中87%是由于环上仲碳原子氧化形成的，而不是与不饱和键相邻的叔碳原子氧化形成的。此时自动氧化的最初产物结构为：



关于双环不饱和烃的氧化知道得很少，特别是烯基-芳烃和烷二烯芳烃，在中质馏分（不仅是裂化油，而且直馏油）中发现很少。

四、加速自动氧化的物质

烃基过氧化氢的分解可能是由于高温及存在某些变价金属，如Fe、Co、Cu、Mn、Sn的条件下发生的。在烃介质中，过氧化氢的分解引发剂大部分是铁及其氧化物，它们常存在于石油馏分及燃料中。此外，一些带羧基的化合物，如羧酸、羟基酸也促进过氧化氢分解。

烃基过氧化氢在铁离子作用下分解，同时铁离子从低价变到高价：

$$ROOH + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + RO\cdot + OH^-$$

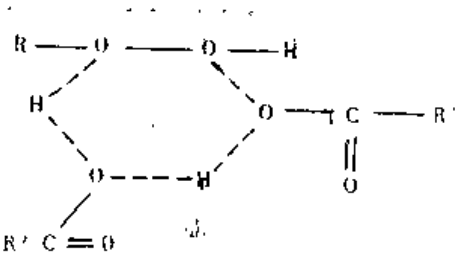
$$ROOH + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + ROO\cdot + H^+$$

由于过氧化氢分解出自由基，说明铁促进了氧化链的增长。

羧基化合物加速过氧化氢分解时，本身不发生变化。可以认为，最初，借助氢键，过氧化氢与羧酸化合物生成络合物。络合物中O—O键不稳定，容易分裂加速形成自由基：

$$ROOH + nR'COOH \rightleftharpoons [络合物] \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH + nR'COOH$$

式中络合物的结构可能是：



在研究某些裂化煤油自动氧化时，证实了羧酸化合物加速自动氧化。但并不是所有酸性化合物都激发裂化煤油的自动氧化。从表10—1可见，只有羟基酸促进自动氧化。

表10—1　酸性化合物对裂化煤油烃类自动氧化的促进作用（120℃，2小时）

含氧化合物	酸值，mgKOH/100ml		
	氧化前	氧化后	差值
中性	0	3.7	3.7
酸性	0.8	9.9	9.1
羟基酸	2.5	11.5	9.0
羧基酸	1.5	4.3	2.8

图10—1是用吸氧速度来表示的杂质对裂化煤油自动氧化的影响。预先用色谱法从油中分出吸附胶质，再将吸附胶质分成各类含氧化合物（如酚、醇、酸和羰基化合物）和复杂结构的含氧、含硫、含氮化合物的混合物。然后将这些含氧化合物按原来的含量加入脱去胶质的煤油中，在100℃通入空气进行氧化。

图10—1说明，当分出吸附胶质（其中有氧化抑制剂）时，氧化过程一开始就以很快的速度进行（曲线2），无诱导期，几乎与脱去胶质的煤油中加入羧酸的情况一样（曲线3）。

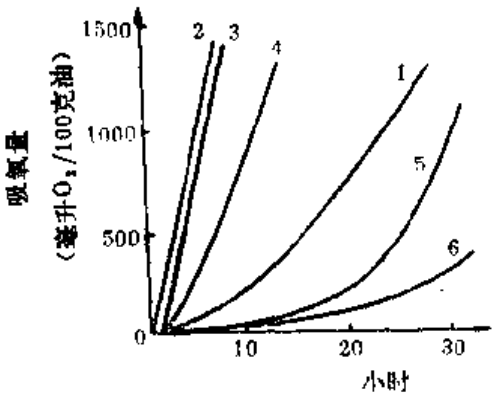


图10—1　裂化煤油氧化速度与各类含氧化物的关系

1—裂化煤油；2—用色谱分出胶质后的煤油；3—加入酸性含氧化物；4—加入酚；5—加入醇；6—加入羰基化合物、含硫、含氧含氮化合物的混合物。

五、自动氧化的抑制

烃类自动氧化所得的含氧化合物的数量与抑制剂浓度及其在反应混合物中的聚集速度有关。

抑制剂的作用机理如下：

$$Res—H + ROO\cdot \longrightarrow Res\cdot + ROOH$$

式中　Res—H——代表抑制剂；

Res·——不活泼，链反应终止。

另有一种机理认为，一开始是抑制剂与自由基ROO·形成π—络合物：

$$Res—H + ROO\cdot \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} Res—H \\ \uparrow \\ \cdot ROO \end{array}\right]$$

络合物与另一个自由基作用，被破坏而形成稳定的产物。

从图10—1中得知，烃的自动氧化产物中，醇以及羰基化合物、含氧、含硫、含氮化合物的混合物，具有强烈的抑制氧化的作用。酚的抑制作用不大，比醇小得多。在一定浓度下，醇能完全终止自动氧化过程。当从油中分离出含醇的吸附胶质后，自动氧化又重新开始。

在通常的条件下，烃类自动氧化产物的抑制作用随贮存时间增加而加强。但直馏燃料和裂化煤油贮存时情况是不同的。表10—2是某直馏燃料和裂化煤油贮存六个月后，吸附胶质的含量、碘值及分子量。

表10—2　中质石油馏分长期贮存结果

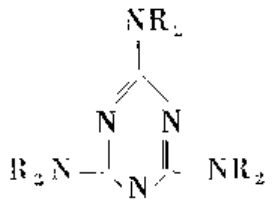
燃料	吸附胶质含量，mg/100ml					吸附胶质碘值gI_2/100ml		吸附胶质分子量	
	贮存前	经6月	12月	18月	24月	贮存前	24月后	贮存前	24月后
某直馏燃料	121	142	154	151	165	60	72	196	198
裂化煤油	497	683	845	1106	—	148	75	195	255

从表10—2可看到，直馏燃料在长期贮存中，吸附胶质量、碘值、平均分子量变化不大，这说明烃类的自动氧化过程由于抑制剂的聚集而终止了。裂化煤油与直馏燃料不同，在贮存中，吸附胶质含量大大增加，伴随着不饱和烃的消耗，吸附胶质的碘值减小。而由于氧化产物的积聚，吸附胶质的平均分子量增加，说明在贮存中自动氧化有发展。限制或完全终止自动氧化，积聚的抑制物质显然是不够的。

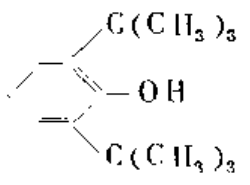
分出吸附胶质后，由于排除了抑制化合物，直馏燃料和裂化煤油的自动氧化过程比未脱胶质燃料要剧烈得多。如果不断分出胶质，自动氧化将不断进行。如某直馏商品燃料，在贮存期满之前，分出吸附胶质0.045%（重），12个月后，分出胶质0.183，又12个月后分出胶质0.383，再经12个月后，分出胶质0.598。可见分出吸附胶质这种抑制剂后，极稳定的燃料中的烃的自动氧化也急剧增加了。第四个12个月后，用Al_2O_3分出的吸附胶质已达1.2%（重）。对于裂化煤油，情况则更严重，胶质分出后，贮存中，吸附胶质增加更快。

从以上这些资料可知，自动氧化的某些产物不仅具有抑制氧化的作用，而且可以从中质燃料，特别是从裂化煤油中得到大量含氧化物。

虽然自动氧化的某些产物具有抑制氧化的作用，但油品氧化生成胶质确是油品变质的表现。为了防止油品在贮存过程中氧化生胶，需加入抗氧防胶剂或氧化抑制剂。常用的抗氧防胶剂有两大类：即胺类和酚类。胺类如N,N′-二异丙基对苯二胺，N,N′-二仲丁基对苯二胺。酚类如2,6-二叔丁基-4-甲基酚，β-萘酚等。最近出现的新型抗氧剂是一种带空间屏蔽酚的对称苯并三嗪。



其中R为：



第三节　石油含氧化合物的分离和分析方法

一、萃取分离

石油含氧化合物中的酸性组分——羧酸和酚可用萃取法进行分离。所用的萃取剂有NaOH（或K_2CO_3）-水-乙醇溶液、甲醇-水-NH_3溶液、5%NH_4OH-异丙醇、二甲基甲酰胺、NaOH-Na_2SO_4(15%)水溶液等。萃取物用HCl酸化至pH=2，即可回收酸性含氧化合物。酸性组分中羧酸和酚的分离，除了采用液体色谱法外，也可用3%NaOH水溶液，预先使羧酸选择性地酯化来分出酚。也可以根据酚钾盐在无水甲醇中的溶解度进行分离（在同样条件下，酸不溶于无水甲醇），或用Na_2CO_3（或K_2CO_3）进行分离。另外有人提出，不断降低酚盐碱液的pH值，可分离出单原子酚和双原子酚。当pH=11.0—11.2时，单元子酚进入烃相而分出，pH=10.0—10.2时则分出双原子酚。

在用碱溶液萃取时，不仅分出游离酸，而且能分出原料中存在的酯的水解产物。

另外，在用硫酸萃取分离硫醚时，对硫醚不起作用的浓度低于86%的硫酸可完全分出含氧化合物。当用86%和91%的H_2SO_4萃取时，萃取物中有硫醚和含氧（含N、含S）化合物。用水稀释萃取物，可分出硫醚，含氧化合物仍留在硫酸溶液中。用活性白土再生H_2SO_4时，含氧化合物积集在白土表面，再用乙醇-苯脱吸，即可得到含氧化合物。

用H_2SO_4萃取的机理还很少研究，一般认为，在石油含氧化合物中，最弱的碱是酮，然后是醛、羧酸、酯；最强的碱是醇。醇在无机酸水溶液中极易形成氢键。酯象羧酸一样，羧基的氧发生质子化。

在酸性介质中，醇是比水更强（或相同）的碱，在无机酸中，它们也象其它氧化物一样，形成比较稳定的锌盐。醇和羧酸与硫酸形成的锌盐如下：

$$\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ R-O^+-H \end{array}\right]HSO_4^- \qquad \left[\begin{array}{c} HO \quad H \\ | \quad | \\ R-C=O^+ \end{array}\right]HSO_4^-$$

锌盐溶于硫酸水溶液中。

二、吸附色谱法

用萃取法只能从石油馏分中分出酸性含氧化合物，而且是很复杂的混合物。要想按结构类型分离石油含氧化合物，需采用吸附色谱法。表10—3是某些含氧化合物在3.8%H_2O—Al_2O_3上的吸附强度指标(ε_1)。

在非烃化合物中，各类含氧、含氮、含硫化合物的ε_1值相比较可以看出，含氧、含氮化合物的吸附能力普遍比含硫化合物大；而含氧和含氮化合物的吸附能力相近，因而用某一种吸附色谱很难将含氧和含氮化合物分开，需采用多种分离手段联合才能实现较好的分离。实际上往往是含氧和含氮化合物一齐分离出来。

下面介绍几种分离含氧化合物的流程（图10—2，10—3）。

图10—2中用离子交换树脂分出的组分可能受中性非烃化合物和多环芳烃污染，需用配位色谱将其分出。

羧酸之所以能用GPC法与其它酸性组分分开，是由于羧酸在溶液中形成了二聚物的缘故。其他酸性组分用碱性氧化铝分离，先用三氯甲烷冲洗下来的为吡咯，接着用乙醇冲洗出的是酚类，最后用乙醇-15%水的混合溶剂冲洗下来的是酰胺类。

表10-3 含氧化合物吸附性指数（3.8%H_2O—Al_2O_3）

化合物类型	母体化合物	S^0	A_s	ε_1	pK_a
脂肪族醚	二甲醚	3.5	3.7	0.19	
芳香族醚	ϕ-O-CH_3	3.6	7.8	0.10	
芳香族醚	$\phi\phi$-O-CH_3	4.7	9.8	0.19	
芳香族醚	$\phi\phi\phi$-O-CH_3	5.8	11.8	0.25	
呋喃	呋喃	2.34	4.5	−0.10	
呋喃	苯并呋喃	2.78	6.5	0.00	
呋喃	二苯并呋喃	3.7	8.5	0.10	
呋喃	萘并呋喃	5.1	10.5	0.22	
脂肪族酯	乙酸甲酯	5.0	4.8	0.46	
芳香族酯	ϕ-O-CO-CH_3	5.2	9.0	0.27	
芳香族酯	ϕ-CO_2-ϕ	5.9	12.0	0.26	
脂肪族醛	乙醛	4.7	3.5	0.54	
芳香族醛	ϕ-CHO	5.2	7.0	0.34	
脂肪族酮	丙酮	5.0	4.2	0.52	
芳香族酮	ϕ-CO-CH_3	5.6	8.0	0.35	
醌	1,4-醌	5.8	7.0	0.43	
醌	1,2-醌	7.2	7.0	0.63	
脂肪族醇	甲醇	6.5	6.0	0.62	
芳香族醇	苯醇	6.5	6.0	0.62	
酚	ϕ-OH	7.4	6.6	0.77	10—12
酚	$\phi\phi$-OH	7.4	6.0	0.77	
酚	$\phi\phi\phi$-OH	7.4	6.0	0.77	
脂肪族羧酸	乙酸			>1.3	4.8
芳香族羧酸	苯甲酸			>1.3	4.2

S^0—样品吸附能；A_s—样品分子横截面积；ϕ—苯环；$\phi\phi$—萘环；$\phi\phi\phi$—蒽或菲环。

图10—3是中质馏分含氧化合物分离流程。

中质馏分或燃料中的含氧化合物几乎全部含在吸附胶质中，除含氧化合物外，吸附胶质中还有一些含硫、含氮化合物及芳烃类化合物。首先用液-固色谱分出吸附胶质，方法是使馏分或燃料经吸附柱自上而下渗滤，吸附剂达到饱和后，用惰性气体（N_2）吹出滞留在柱中的烃，再用乙（甲）醇-苯（1:1—1:2）脱附胶质，然后蒸去溶剂即得暗黑色、易流动、具有特殊味道的粘性液体——吸附胶质。

在用2N NaOH醇溶液进行碱洗时，酯分解为醇和羧酸，酸和酚变成羧酸盐和酚盐转入水相，用H_2SO_4或HCl进行酸化，析出羧酸和酚，再用$NaCO_3$或$NaHCO_3$处理酸和酚的混合物，酸成为钠盐转移到水相，酚留下。

分出酸和酚后，对吸附胶质的中性部分进行真空蒸馏。在馏出物中，有醇、羰基化合物及可能有的含硫、含氮化合物。醇和酮的混合物用色谱能很好地进行分离，用苯几乎只能脱

附醇，用乙醇-苯（1:1）可脱附酮，也可使醇硼酸酯化，从中性含氧化合物中分出醇，但只能分出2/3醇。

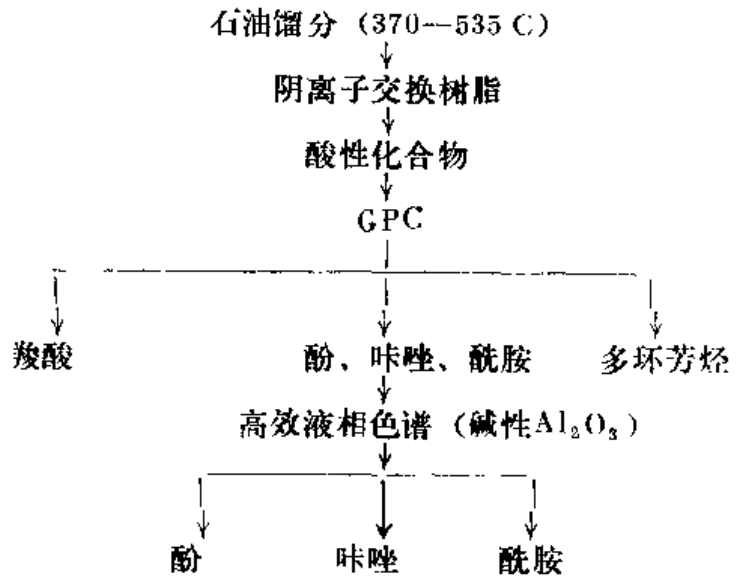


图10—2 色谱分离酸性组分流程

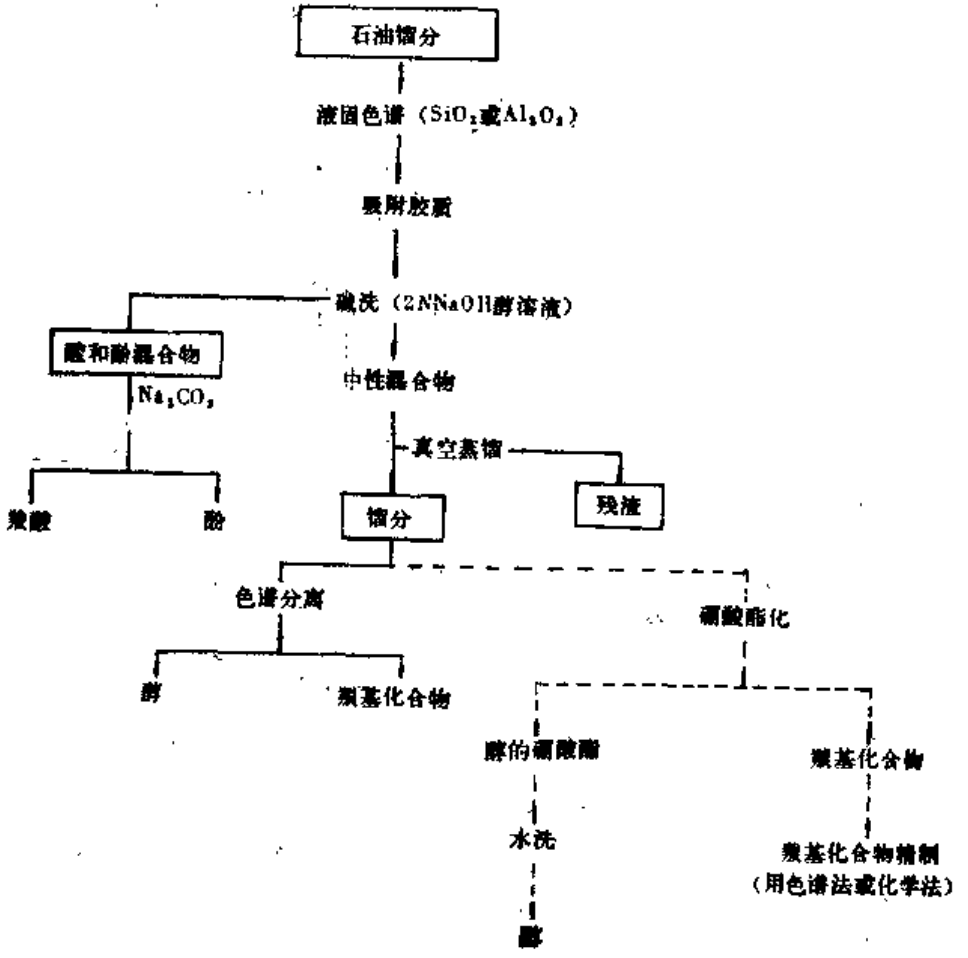


图10—3 从石油馏分的吸附胶质中分离含氧化合物的总流程

直馏燃料和裂化燃料吸附胶质的性质是不同的。一般，直馏燃料在贮存过程中，吸附胶质变化小，密度、分子量增加不大，硫含量缓慢增加。在直馏燃料的吸附胶质中，醇含量（羟价）最高，其次是羰基化合物，酸和酯很少量，当分出吸附胶质，即除去了某些氧化抑

制剂，即使是较稳定的烃也将发生自动氧化，而且其过程发展很快，吸附胶质的碘值、酸剧烈增加，氧含量增加。

对于含不饱和烃的裂化燃料，在贮存过程中，吸附胶质的分子量和碘值都在降低，说明聚集过程在发展。吸附胶质中主要是醇、羰基化合物，酸较少。若将吸附胶质分出再贮存，自动氧化将继续发展，而且稳定的饱和烃也被吸引到氧化反应中。

各类含氧化合物中，大部分酚不是自动氧化产物，是从原油转化而来。因而酚含量及结构与原油有关。其它的含氧化合物大部分都可能是自动氧化产物，其结构与燃料中各类烃的结构有关。

三、石油及其产品中含氧基团的测定方法

石油含氧基团的测定，特别是渣油，胶质、沥青质中含氧基团的测定对研究石油的高分子组分是很重要的。

测定含氧基团有光谱分析、色谱分析和化学分析法。对轻质石油产品和深色石油产品（渣油、胶质、沥青）来说，测定各含氧基团的化学分析法所依据的化学原理是相同的。但由于其性质的差异，所采用的方法不完全相同，如对轻质石油产品，可采用指示剂滴定，而对渣油、沥青则必须用电位滴定。又如用于轻质石油产品的溶剂就不一定适用于渣油、沥青产品。而溶剂不同，等当点的电位或pH值也不相同。下面简单介绍测定各含氧基团的原理。

(1) 酸值V_a

酸值用中和1克样品所需要的KOH毫克数来表示：

$$V_a = T\alpha/W \quad (\text{毫克KOH/1克样品})$$

式中 T——在pH=10.0时KOH溶液的滴定度，mg/ml；

α——在滴定到pH=10.0的所消耗的KOH，ml；

W——样品重量，g。

根据酸值可以计算羧基氧含量，因为

$$RCOOH + KOH \longrightarrow RCOOK + H_2O$$

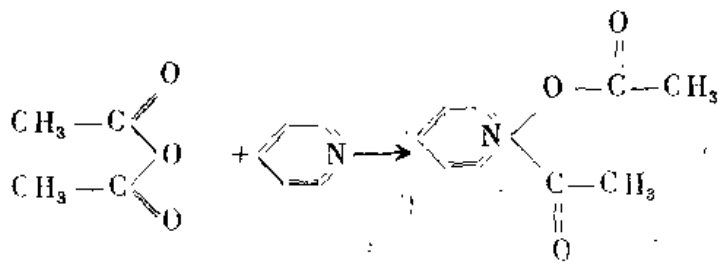
样品中羧基氧的百分含量：

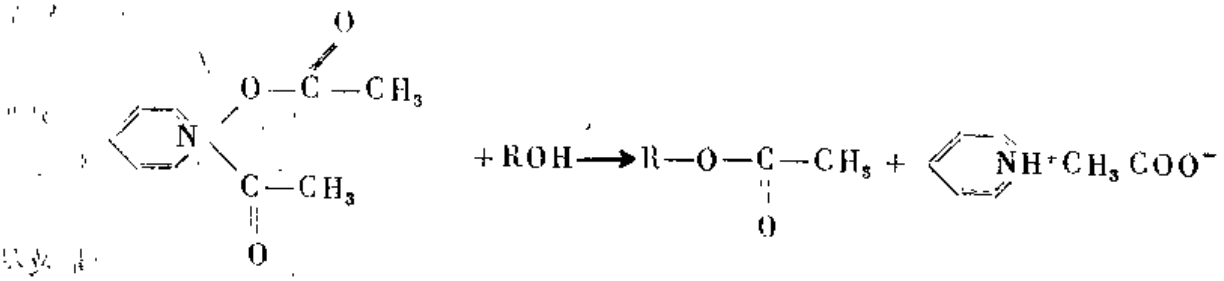
$$O\% = \frac{3.2}{56.1} V_a = 0.05704 V_a$$

(2) 羟价V_{OH}

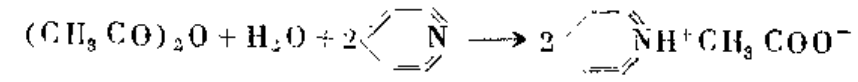
羟价是在测定条件下，样品中游离羟基含量，用中和一定参加乙酰化反应的醋酸所消耗的KOH量来表示。

测定羟价常用乙酸酐吡啶乙酰化法，反应为：

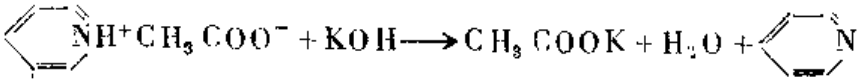




反应剩余的乙酸酐加水分解：



用KOH滴定乙酰化反应产生的醋酸和剩余乙酸酐分解后产生的醋酸：



羟价可用下式计算：

$$V_{OH}=\frac{(c-a)T}{m}+\frac{bT}{n}\qquad(\text{mgKOH/g样品})$$

式中 a——样品第一次滴定消耗KOH量，ml；

b——样品第二次滴定（无乙酸酐存在）消耗的KOH量，ml；

c——空白试验（有乙酸酐，无样品）消耗的KOH量，ml；

m,n——头两次试验的样品重，g；

T——KOH滴定度，mg/ml。

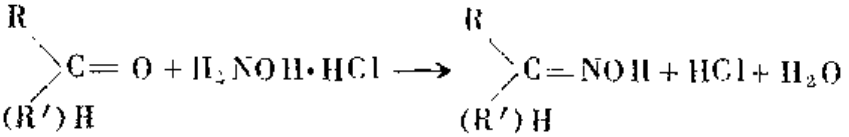
NH_2、NH、SH基团对本法有干扰。

根据羟价计算样品的羟基氧百分含量为：

$$O\%=V_{OH}\times16/(10\times56.1)=0.02851V_{OH}$$

(3) 羰价V_{CO}

羰价的测定是以下述反应为基础的：



反应释放出来的HCl可用KOH来滴定，因此羰价也是指一克样品所消耗的KOH毫克数。

$$V_{CO}=(a-b)T/m\qquad(\text{mgKOH/g})$$

式中 a，b——分别为有样品和空白试验所消耗的KOH量，ml；

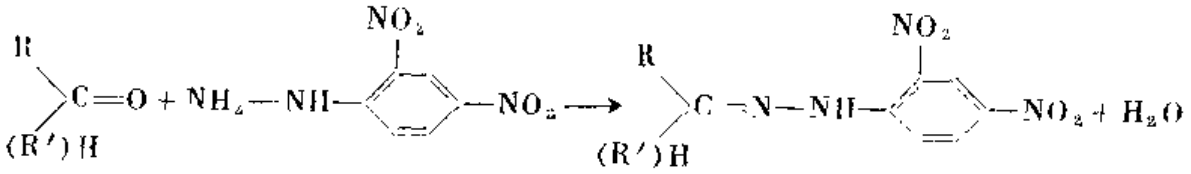
T——KOH滴定度，mg/ml；

m——样品重，g。

根据羰价计算的样品羰基氧的百分含量为：

$$O\%=V_{CO}\times16/(10\times56.1)=0.02851V_{CO}$$

对于含痕量羰基化合物的样品，还可采用分光光度法进行测定。本法的原理是根据羰基化合物与2,4-二硝基苯肼缩合生成2,4-二硝基苯腙：



当将氢氧化钾的醇溶液加到2,4-二硝基苯肼中时，产生黄色至深红色，然后在 480mμ测定吸收率，并根据标准曲线计算羰基含量。

(4) 皂化值V_{sa}和酯值V_{ea}

皂化值用皂化酯和中和游离酸所消耗的氢氧化钾量（mgKOH/g样品）表示。实验方法是以ASTM D939为基础，若用于深色石油产品，需用异丙醇代替乙醇作酸、碱的溶剂。

酯值等于皂化值与酸值之差：

$$V_{ea} = V_{sa} - V_a$$

酯中含氧量为：

$$O\% = 0.05704 V_{ea}$$

石油产品中多数含氧基团的测定尚无标准方法。上述方法的具体操作步骤读者可参考有关文献。

第四节　中质石油馏分含氧化合物利用的可能性

中质石油馏分中的含氧化合物，除酸和酚外，作为化学化工原料的应用，都还未进行研究，因此下面只讨论应用可能性。

1.吸附胶质

工业建筑材料如石棉胶合板，漆布、建筑沥青、沥青粘结剂，可用吸附胶质起加固作用；也可用于绝缘材料，防水、防止有色、黑色金属腐蚀；吸附胶质加入道路沥青中，改善其粘附性和强度。

2.酸

从石油产品中分出的羧酸，是一个复杂的混合物，其平均分子量180—350，单环有 8—12碳，双环为13—23碳，随分子量增加环数增加。

石油羧酸中有工业意义的主要是环烷酸，将在第十一章中详细讨论。

3.酚

并不是所有石油馏分中都含有酚，一般馏分中的酚含量小于0.01%；在美国每年生产酚约为 1 万吨，是碱精制时回收的。

在沸点低于260℃的馏分中，发现的酚主要是二甲酚，而在煤油馏分中主要是聚乙基酚，在更高的馏分中，酚的结构还很少确定。表 10—3 是美国加利福尼亚石油煤油馏分的酚的组成。

从表10—3可见，在石油酚中，含有相当多的可用于合成维生素 E 的 2,3,5-三甲基酚，这是煤焦油馏分中缺少的。

石油酚可用作消毒剂，合成酚醛树脂及其它聚合物。

石油甲酚馏分比煤焦油的甲酚馏分价值低，因为石油甲酚馏分中主要是间-甲酚和对-甲

表10—3 裂化煤油中的酚含量（重量%）

酚	裂化煤油馏分，℃			206—245℃馏分的碳质胶质
	196—222	215—258	228—258	
酚	2.3	—	—	1.8
邻-甲酚	28.9	2.0	0.7	12.7
间-甲酚	7.5	1.1	0.3	16.6
对-甲酚	5.4	0.8	0.2	9.4
2,5-二甲基酚	34.2	31.2	4.7	10.8
2,4-二甲基酚	16.3	14.9	2.3	12.8
2,3-二甲基酚	0.1	4.5	0.7	—
3,5-二甲基酚	—	7.8	2.6	12.2
3,4-二甲基酚	—	3.5	1.4	8.4
2,3,5-三甲基酚	—	10.4	26.2	—
3-甲基-5-乙基酚	—	—	—	6.3
未知结构	5.3	23.8	60.9	9.0

酚，它们的工业用途不大，且大部分为硫化合物污染。

4.脂环族醇和芳香族醇

关于脂环族醇和芳香族醇的资料（特别是不饱和醇）是极少的。从一些研究可知，在石油醇中，大多是具有饱和分支结构和不饱和结构的环状醇，还很少进行研究，工业上使用合成醇（分子量低于280）制作香料，增塑剂，乳化剂。高分子醇的主要应用方向可能是合成新的化合物。

5.羰基化合物

羰基化合物具有相当高的反应能力，醛比酮更大，它们的缩合或聚合将增加燃料非烃化合物的胶质。石油产品的羰基化合物实际上没有研究，虽然它们含量少，但意义大。

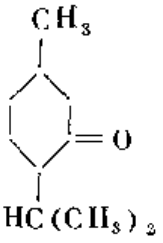
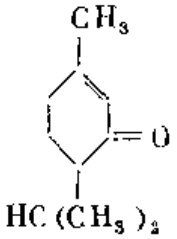
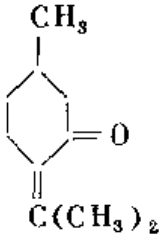
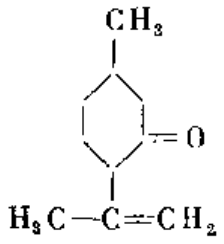
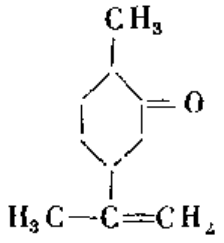
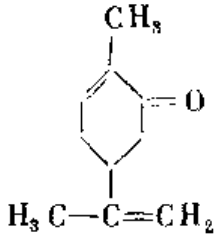
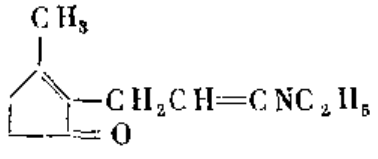
在工业上，大量低分子醛酮用来制取香料，特别是环状不饱和醛酮用得最多，它们是由合成或挥发性植物油制得。常用的有9—10碳结构，更大分子量的研究极少。表10—4中列出在香料工业中制作香料的醛酮的性质，这些资料对研究确定石油羰基化合物的应用方向是很有利的。

香味添加剂的气味取决于它们的化学结构，特别是分子量为200多的化合物更明显。如环十五醇和环十五烷完全没有味，而环十五酮则具有强烈的特殊气味。在醛基的α位引入烷基链，气味变弱；在β位引入则气味变苦（哈喇）。

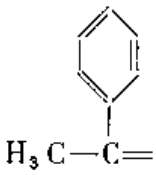
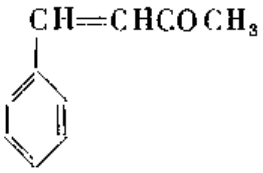
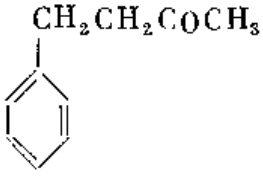
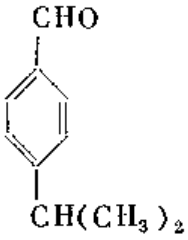
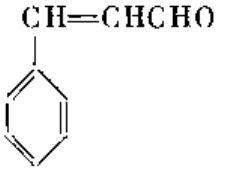
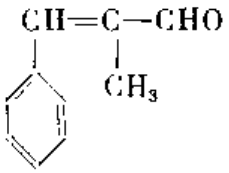
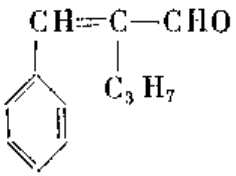
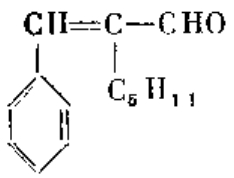
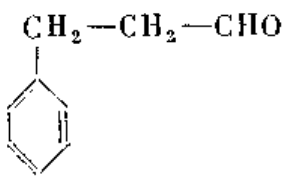
6.烃基过氧化氢

由于烃基过氧化氢分解速度高，在石油馏分自动氧化产物中，烃基过氧化氢浓度通常很小。但也可以控制一定的条件，使反应混合物中过氧化氢浓度达到相当大的程度，并将其分出，长期保存，以便应用。

表10—4 香料工业中使用的羰基化合物

化合物	结构式	沸点℃ (mmHg)	D_4^{20} (温度,℃)	η_4^{20} (温度℃)	应用
1-甲基-4-异丙基-3-环己酮		208 (760)	0.894 (15)	1.4500	含在薄荷油中
1-甲基-4-异丙基-1-环己烯-3-酮		235—237 (760)	0.9375 (19)	1.4875	强薄荷味
1-甲基-4-异亚丙基-3-环己酮		224 (760)	0.9405 (15)	1.48796	薄荷味
1-甲基-4-异丙烯基-3-环己酮		78—81 (5)	0.9097 (14)	1.4633 (14)	薄荷味
1-甲基-4-异丙烯基-2-环己酮		221 (735.5)	0.9297 (15)	1.47107	薄荷味 茴香味
1-甲基-4-异丙烯基环己烯-6-酮		230—231 (760)	0.9652— 0.9645 (15)	1.4995	茴香味
1-甲基-2-正-戊烯基-1-环戊烯-3-酮		134—135 (12)	0.9437 (22)	1.4979 (22)	强薄荷味

续表10—4

甲基苯基酮		201—202	1.0329 (ρ_{15}^{15})	1.53418 (19.6)	香豆素味
苯叉丙酮		—	—	—	香豆素味，熔点41—42℃
苯基-丙酮		110—112 (9—12)	1.0285	1.5350	茉莉味
异丙基-苯甲醛		232 (760)	0.9820 (15)	—	讨厌的臭虫味
肉桂醛		128—130 (20)	1.0540 (ρ_{15}^{15})	—	杏仁味
α-甲基肉桂醛		137—138 (20)	1.0538	—	杏仁味
α-异丙基肉桂醛		139—140 (15)	1.0112	—	水果—花味
α-戊基肉桂醛		153—154 (10)	0.9620 (15)	1.5440	茉莉味
β-苯基丙醛		221—224 (744)	—	—	茉莉味醇味

假如烃的氧化是在55—100 C及一定量的催化剂（0.01--0.1%重金属化合物）存在下，在反应混合物中，烃基过氧化氢的浓度可达10—30%（重），过程的选择性极高。烃基过氧化氢的浓度取决于催化剂浓度和氧化时间。

表10—5列出了烃的氧化条件与烃基过氧化氢的生成情况。随着烃馏分贮存时间的增加，以及自动氧化时间的增加，烃基过氧化氢分解产物的含量及其进一步转化产物的含量增加。

表10—5 烃氧化为烃基过氧化氢的氧化条件（用空气氧化）

烃	催化剂	温度 ℃	时间 小时	空气量 l/kg·h	过氧化氢含量 %（重）	酸值 mgKOH/g
异丙苯	对-叔丁基苯甲酸锰	100	2.5	550	30	0.2
异丙苯	环烷酸钴	95	1	200	14	0.1
对-二异丙基苯	对-叔丁基苯甲酸锰	100	2	450	28	0.3
环己烯	对-叔丁基甲酸铅	55	1.5	300	15.9	0.19
环己烯	环烷酸钴	55	1.5	300	16	0.7
环十二烯	环烷酸钴	78	0.5	100	6.1	0.7
环十二烯	对-叔丁基苯甲酸铅	98	1.3	270	18	0.5
环十二—三烯	对-叔丁基苯甲酸铅	98	1	150	10	0.3

烃基过氧化氢成功地用作氧化剂，这就说明燃料中不仅有烃的氧化，而且还有含硫、含氮、含氧化合物的氧化。

几乎所有的烃基过氧化氢在完成对烃馏分的氧化中，都还原为醇。这就是为什么在烃的自动氧化产物中醇的含量比其它含氧化合物高。

第五节 加氢脱氧化学

加氢脱氧是与液体燃料加氢脱硫、加氢脱氮同时发生的。由于油品中氧含量少，而且加氢脱氧产物H_2O对环境无害。因此对加氢脱氧研究较少。

一、含氧化合物加氢脱氧稳定性

在加氢条件下，各种含氧基团的反应活性或稳定性是不同的，如在400—450℃下在四氢萘中各种含氧化合物反应活性按下列次序递减：

苄醇＞烷基醚＞醛＞酮＞酚＞呋喃环

表10—6是对含氧基团相对稳定性分类的一种情况，当然有例外，因为这种分类主要是以热力学数据为基础的，而实际上化合物的稳定性与动力学条件也有关系。

二、加氢脱氧反应机理

完全的加氢脱氧与温度条件、还原剂（H_2或H_2给予体）的类型、浓度以及催化剂类型和浓度有关。从表8—2键能数据可知，加氢脱氧与加氢脱氮一样是困难的。

所谓完全脱氧主要是指表10—6中的C类物质。为了研究脱氧反应机理，选择一些化合物作为模型化合物。如对杂环化合物，可选择呋喃、四氢呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃等。根据呋喃和四氢呋喃加氢产物分布情况（表10—7）提出它们加氢脱氧历程。

表10--6 含氧基团的相对稳定性（400 C）

含氧基团	稳定性类别	说　明
醇	A	在还原剂和活性催化剂都不存在的条件下，热分解释放
羧酸	A	CO、CO_2 和 H_2O。
酯	A	
烷基醚	A	
酮	B	至少需要在还原剂存在下分解。
酰胺	B	
呋喃环	C	必须有还原剂和活性催化剂同时存在才能
酚	C	达到完全的加氢脱氧。
醌	C	
芳基醚	C	

表10—7 呋喃和四氢呋喃加氢产物产率及分布（μl）

（400℃，H_2压，101kPa，Co-Mo/Al_2O_3）

化合物	还原催化剂		硫化催化剂	
	呋　喃	四氢呋喃	呋　喃	四氢呋喃
C_2H_4	0.5	痕量	2.3	1.4
C_3H_8	痕量	0.5	1.2	0.6
C_3H_6	1.0	21.2	6.5	12.4
n-C_4H_{10}	0.5	0.6	1.1	1.0
i-C_4H_8	2.6	4.1	5.0	17.0
反-C_4H_8	0.8	0.7	6.8	11.0
顺-C_4H_8	0.9	0.7	5.3	10.4
C_4H_6	痕量	14.7	痕量	7.8

图10—4是呋喃加氢脱氧的可能路线。表面上活性氢的浓度是决定路线的根本因素：路线1是从环中脱氧的极限情况，从热力学考虑，这个反应是不能被排除的；在较高浓度的活性氢条件下，有可能是路线2，即在开环前部分加氢，接着是形成丙烯还是丁烯还要决定于在表面附近络合的活性氢量。在较高氢压的条件下，催化剂表面被活性氢覆盖面厚，这时有可能实现环的完全加氢．即路线3。这样，丁烷和水是呋喃加氢脱氧的重要产物。

从表10—7可看到，四氢呋喃在实验条件下加氢脱氧产物中，丁二烯产率很高，由此可推测四氢呋喃加氢脱氧机理如图10—5所示。路线1说明在没有外来H_2参加的情况下形成丁二烯和H_2O；路线2表示四氢呋喃环逐步打开形成丁烯和丙烯。

上述呋喃和四氢呋喃的加氢脱氧历程是基于表10—7的实验结果，条件是101kPaH_2压，在此条件下，四氢呋喃本身的H在此机理中起了重要作用。箭头表示H的可能的转移方向。可以预料，当表面上氢的浓度较高时，将防止H转移，而导致生成完全饱和的产物。

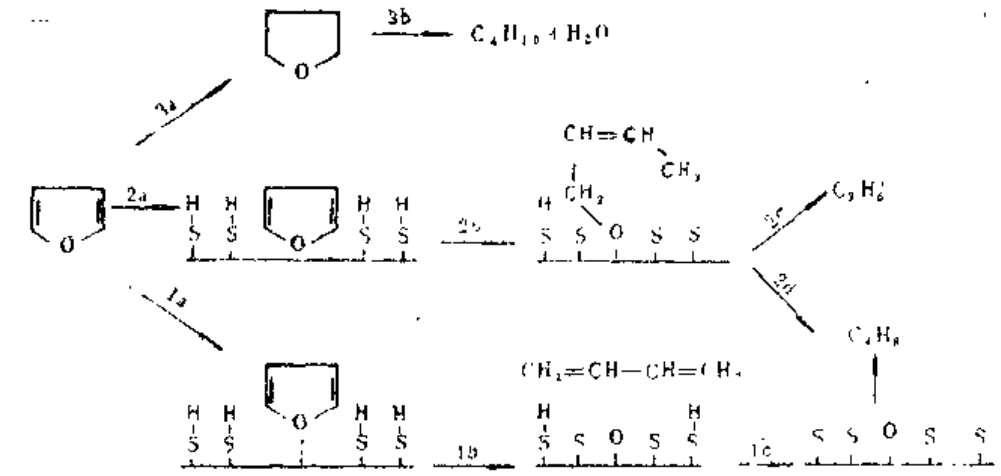


图10—4　呋喃加氢脱氧可能路线

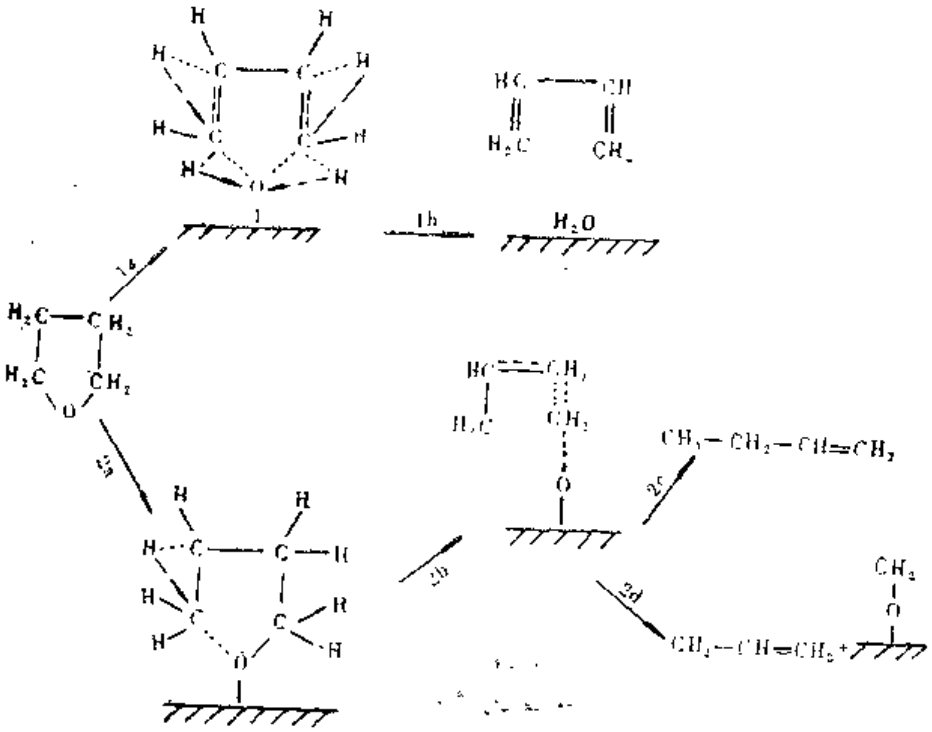


图10—5　四氢呋喃加氢脱氧可能历程

苯并呋喃加氢脱氧机理如图10—6所示。路线1是根据4.9MPaH_2压下，Co-Mo/Al_2O_3催化剂上的实验推测的，在此条件下，杂环优先加氢，邻乙基苯酚也是在脱氧之前加氢。路线

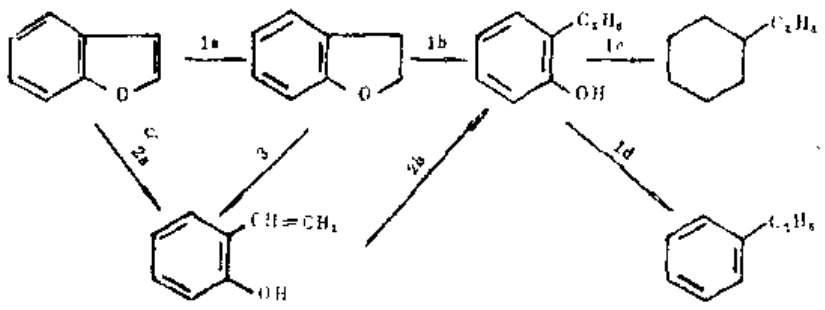


图10—6　苯并呋喃加氢脱氧机理

2a形成苯乙烯的可能性是根据苯并噻吩加氢脱硫的情况推测的，这时表面上活性氢的可利用

情况成为关键。苯并呋喃与呋喃和二苯并呋喃相比，结构不对称，因而不太可能从呋喃环直接脱氧。而第3步由于内部氢的参加有可能发生开环。

在较重馏分中，二苯并呋喃及其衍生物是含氧化合物的主要成分，根据实验研究结果提出图10--7的可能反应历程。

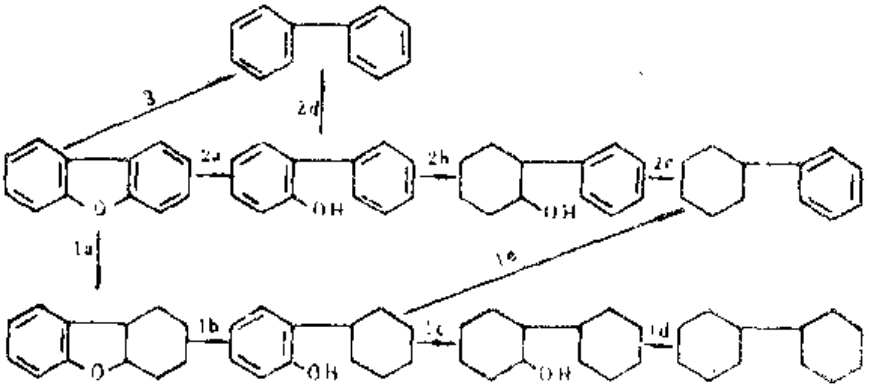


图10—7　二苯并呋喃的加氢脱氧机理

路线1是在杂环开环前芳环加氢，这是在高H_2压条件下最可能发生的。中间产物是邻环己基酚，这个化合物可以脱氢，所得产物或者是双环己基（1c和1d）或者是苯基环己烷（1e）。

二苯并呋喃的加氢脱氧在表面活性氢可获量成为重要因素时，可有不同的反应。在这种情况下，路线2比路线1更重要，即邻苯基酚作为中间产物大量存在。生成联苯可能是经2d或者路线3直接脱氧。

在油中通常含有酚类物质，而且酚是呋喃和二苯并呋喃加氢脱氧的中间产物。因而研究酚的脱氧很重要。酚的抗脱氧性取决于它们的结构，例如在一般加氢精制条件下，邻烷基酚比间烷基酚稳定，这可能是因为邻烷基酚在与催化剂表面接触时的空间屏蔽作用所致。另一方面，邻苯基酚有很高的加氢脱氧活性，可能是因为其加氢脱氧产物——联苯是很稳定的。也就是说，反应向生成最稳定产物的方向进行。

通常，认为酚的加氢脱氧是在—OH基团裂开之前环的加氢，但热力学数据表明在没有环加氢的情况下，有足够的推动力使酚脱羟基。因而造成酚加氢脱氧速度低的原因一定是动力学限制。因此应着重发展酚脱羟的催化剂，以防止消耗过多的氢。

二苯醚是芳基醚的模型化合物，它对加氢脱氧是非常稳定的，在文献中还未有二苯醚加氢脱氧产物的报导。二苯醚加氢脱氧可能机理如图10--8。路线1是在活性氢不足的情况下发

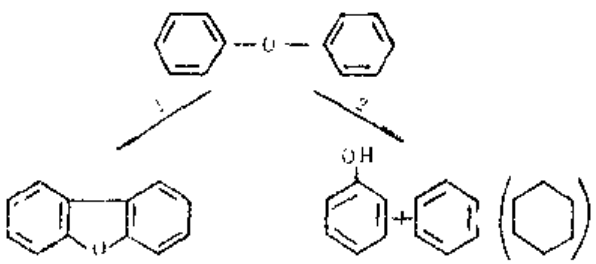


图10—8　二苯醚加氢脱氧模型

生的。当氢浓度高时，醚链裂开得到酚以及苯或环己烷。如果是生成环己烷，可能是在C—O—C桥分裂之前有一个环加氢。

三、加氢脱氧反应的动力学特性

关于含氧化合物加氢脱氧动力学特性的研究局限于与相似的含硫、含氮化合物加氢脱硫、加氢脱氮比较。有以下特点：

在各种模型化合物中，苯并呋喃、二苯并呋喃、邻乙基酚抗加氢脱氧能力最强，它们的速度常数比喹啉和吲哚加氢脱氮要小，对-甲酚和4-丙基酚速度明显高，速度随 H_2 压升高而增大。

对某一化合物而言，如四氢噻吩，加氢脱硫速度随温度升高而增大，即产品总产率随温度而增加。

在杂环情况下，开环的速度常数和中间产物酚的加氢脱氧速度常数形成了整个加氢脱氧机理的速度决定步骤，而苯并呋喃和邻已基酚的加氢脱氧速度常数相近，说明酚的加氢脱氧是整个机理的速度决定步骤。

另一方面，在二苯并呋喃加氢脱氧中，发现二苯并呋喃比邻苯酚和邻环已基酚的速度低，说明杂环的打开将控制反应速度，因为这两种酚是二苯并呋喃转化为烃的最可能的中间物。

四、加氢脱氧与加氢脱硫和加氢脱氮的比较

加氢脱氧催化剂与加氢脱氮、脱硫一样，一般也是Mo或W、Ni，Co/Al_2O_3，在催化剂上完成加氢脱氧必须满足两个条件，即反应物分子在表面上合适的吸附及在被吸附的分子附近有足够量的活性氢，缺一不可。图 10—9 是推测的加氢脱氧反应活性位模型，此模型描述了上述两个必要条件。

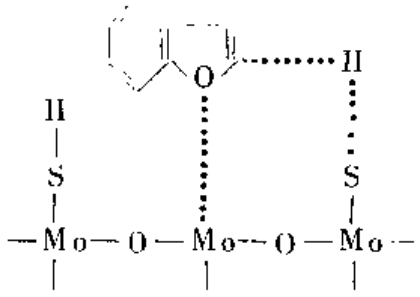


图10—9 加氢脱氧活性位模型

硫与氧比较，硫的体积大，在表面相互作用时，不易受分子烃部分的屏蔽。如二苯并呋喃与二苯并噻吩比较，前者 C—O 键被烃部分屏蔽，且活性H的接近受阻，因而开杂环需要一个苯环加H。

在催化加氢中，S、N 和 O 是同时除去的。因而加氢脱硫、加氢脱氮和加氢脱氧反应的相互作用是不可避免的。在讨论加氢脱氮时已经知道，加氢脱硫对加氢脱氮反应具有有利影响。由于含氮化合物对催化剂表面的中毒作用，改善加氢脱氮速度是很重要的。还没有实验数据证明用氮化物改善加氢脱氧速度，但氮化物的存在可能导致从活性位上除去活性氢，使得加氢脱氧速度降低。另外，为了保持催化剂表面有足够的活性氢，必须使催化剂表面保持硫化形态，因而H_2S（加氢脱硫主要产物）有足够的浓度并能不断供应是重要的。另一方面，加氢脱氮和加氢脱氧产生的NH_3和H_2O却是催化剂毒物。

在催化剂表面保持活性H的足够浓度对加氢脱氧和加氢脱氮比加氢脱硫更重要，要达到比较完全的脱氧和氮，H_2压是关键。综合热力学、温度及 H_2 压等因素，加氢脱硫、加氢脱氧和加氢脱氮的相对速度倾向有两种情况，一是高氢压下：加氢脱硫＞加氢脱氮＞加氢脱氧；低氢压下：加氢脱硫＞加氢脱氧＞加氢脱氮。在工业条件下，相对速度倾向仍是加氢脱硫＞加氢脱氮＞加氢脱氧，与催化剂组成关系不大。

第十一章 环 烷 酸

环烷酸——准确地说是石油酸，几乎是唯一的一种从二十世纪初以来找到了实际应用的杂原子化合物，它的生产量大，而且是作为石油中质馏分碱精制的废物而回收的。

石油酸是复杂的化合物，其组成可能包括各种结构的羧酸，如脂肪酸、环烷（饱和烷基环烷）酸、芳香酸以及酚和某些其它化合物。

石油酸蒸馏时，可分成几个馏分，C_8以下的低馏分酸为脂肪酸，C_7—C_{10}馏分为脂肪酸与环烷酸的混合物，后者占大多数。从里格罗因、煤油和瓦斯油馏分中分出来的C_{10}—C_{14}馏分，实际上是链状环烷酸。在润滑油馏分中C_{14}—C_{20}的环烷酸占大多数，此外还有环烷-芳香酸和芳香酸（5—15%），有时还有杂环结构的羧酸，例如苯并噻吩。在渣油中分出的高分子酸可能是所有各种结构的石油烃的衍生物。

在石油馏分中、酚的含量不大（数量级0.01%），不超过全部酸的10%。在石油中还发现少量的二元酸——草酸、对苯二甲酸和二甲基马来酸酐，在各个地质区的石油的渣油和高沸馏分中还分出脂肪酸酯。

第一节 石油及其产品中环烷酸的分布

石油中环烷酸的含量一般为1—2%，极少数达3%。苏联最富含环烷酸的是阿塞拜疆石油，含量从0.1—1.6%，其它地区不超过1.5%。委内瑞拉、罗马尼亚、美国石油中、环烷酸含量也较高。我国石油含环烷酸较少，只有克拉玛依石油含环烷酸较多（约为0.48%）。

环烷酸的含量与石油中其它类型化合物的含量之间有某些关系。例如，所有富含石腊烃而胶质含量少的石油，环烷酸含量都少。在大多数情况下含胶质较多、石腊烃较少的石油，环烷酸含量则较丰富。在甲烷基石油中环烷酸的含量比环烷基石油中环烷酸含量要低20—30倍。

在石油蒸馏过程中，环烷酸不进入或极少进入汽油。随馏分沸点升高，馏分中环烷酸的含量开始增加。在轻质和中质润滑油馏分中达到最大，然后逐渐降低。奥地利马特兹石油中分出来的环烷酸完全符合这个规律，如表11—1。

表11—1 马特兹石油馏分中环烷酸的含量

馏分	占石油，%	占馏分，%	馏分	占石油，%	占馏分，%
汽油	0.01	0.04	柴油	0.17	1.03
煤油	0.08	0.41	润滑油	0.48	1.68

因此，环烷酸主要应从煤油-瓦斯油馏分及润滑油馏分中分出。通常在润滑油馏分中集中了60%以上的酸。但是，到目前为止，环烷酸主要从煤油-瓦斯油馏分和轻质润滑油馏分中分出。

表11—2 马特兹石油馏分环烷酸的分布及酸值

馏分	酸的分布，%	酸值，mgKOH/g	馏分	酸的分布，%	酸值，mgKOH/g
原油	100.0	1.51	锭子油	13.2	2.47
汽油	0.6	0.15	机械油	2.0	2.64
煤油	1.4	0.67	重油	45.6	1.39
瓦斯油	33.6	1.68	损失	3.6	—

第二节 从石油和石油产品中分离环烷酸的方法

从石油和石油产品中分离环烷酸是一件重要而复杂的事情，已有大量文献报导。已知的分离和精制环烷酸的方法可分为四类：1)皂化法，主要方法是使环烷酸皂化，然后分出非皂化物质和用无机酸分出脱去非皂化物的环烷酸。2)萃取法；3)吸附法；4)用离子交换剂分出酸。

近年来最成功采用的是皂化法（又叫碱法），用皂化法分出石油馏分中的环烷酸主要采用碱的水溶液，如NaOH水溶液，在NaOH作用下，环烷酸转化成环烷酸钠而进入碱层：

$$RCOOH + NaOH \rightleftharpoons RCOONa + H_2O$$

此外，也可用KOH、NH_4OH等，但由于它们不能完全分离出环烷酸而在实际上极少采用。

环烷酸皂中，往往保留一部分非皂化物质，如烃类。而且，碱浓度愈大，环烷酸分子量愈大，保留的非皂化物质愈多。同时碱浓度也影响环烷酸钠的水解：

$$RCOONa + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + NaOH$$

随碱浓度增加，环烷酸钠水解程度降低，当然反应温度降低，也使环烷酸钠水解减少。因此，从石油馏分中分出环烷酸的情况与碱浓度和反应温度有关。需选择合适的条件。如轻质石油产品皂化温度为35—70℃，NaOH水溶液浓度为6—8%较合适，而润滑油馏分皂化温度为130—160℃，NaOH水溶液浓度为2.5—4.0%较合适。

上述分出环烷酸的方法在工业上叫湿皂化法，所得到的环烷酸钠溶液叫碱渣，再用无机酸（一般是硫酸）处理，则可分出游离的环烷酸：

$$2RCOONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2RCOOH + Na_2SO_4$$

由于环烷酸实际上不溶于水，沉降时处于上层，分离后，再脱水、脱油、去除非皂化部分，然后蒸馏得产品。

以下介绍皂化法分离环烷酸的几种过程。

一、湿皂化法

为萃取出环烷酸，可采用间隙式、半连续和连续过程。

间隙式方法设备流程简单，实现该过程可以有两个方法：一是将碱液自下而上通过石油产品，另一种方法是使空气通过碱和石油产品层。第一种情况乳化少，但中和不完全；第二种情况由于搅拌剧烈、乳化严重，需增加沉降时间，或加热。分出的环烷酸钠碱液再酸化处理

得到环烷酸。间隙式方法费时，不经济，因而主要用于从轻石油产品或量小的石油产品中萃取环烷酸。

从煤油和柴油馏分中分离环烷酸，一般用半连续或连续方法。图11—1是处理煤油的半连续装置原理流程。原料煤油（30—40℃）连续喷入设备（3）的下部，穿过从（5）中间歇进入的半废碱液。中和了的煤油馏分从容器(3)的上部排出，而进入(5)的下部。(5)中是新鲜碱液，这样煤油馏分通过（5）中的新鲜碱后，实际已将环烷酸中和并溶入碱液中。被抽提后的煤油进入沉降罐（8），分出所带的碱后，再进入（10）进行水洗、沉降（12），最后进入干燥塔（7）。

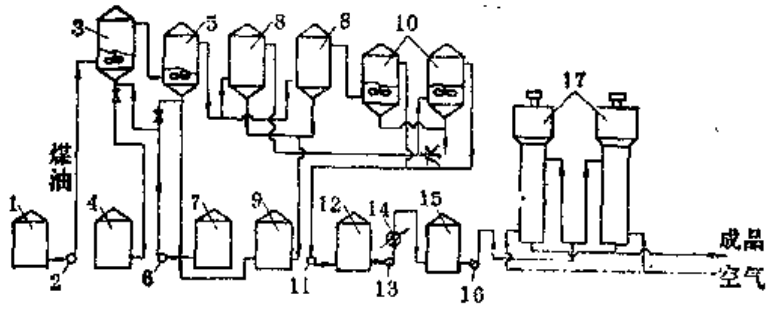


图11—1　从煤油中分离环烷酸的原理流程

从（8）的下层分出的碱渣作为（3）的半废碱而进入（3）中。从（3）中分出的碱渣进入容器（1），以分出非皂化物，然后将碱渣进一步处理。

图11—2是柴油馏分皂化的连续装置，处理温度为100—115℃。

图11—3是润滑油馏分处理装置，为了避免形成稳定的乳化液，降低润滑油粘度，需在高于100℃，0.5—0.8MPa的压力下进行。

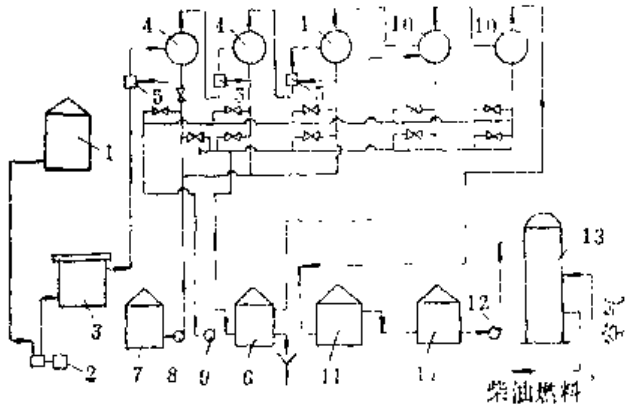


图11—2　从柴油中分离环烷酸的装置

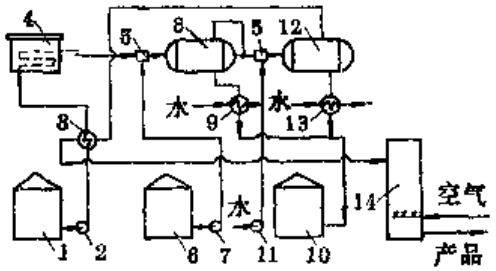


图11—3　从润滑油馏分中分离环烷酸的装置

二、干皂化法

干皂化法适于从重油中分离环烷酸。干皂化法是将石油产品与粉末状 $NaOH$、Na_2CO_3 或 $Ca(OH)_2$ 混合进行蒸馏。这样，油中的环烷酸与碱作用形成盐而浓集于残渣中。在残渣中，除环烷酸盐外，还含有胶质、沥青质、润滑油和矿物质。从这样的残渣中分出酸是相当困难的，因为环烷酸盐含量小，乳化严重。为此采用下面两个方法分出酸：一是直接用无机酸酸化碱渣，二是先用烃稀释碱渣，再加热水处理，所得溶液再酸化。第一种方法所分出的酸中含有很多非皂化物，需经脱油处理。有时为了减少乳化，在加水处理时加入少量乙醇或其它溶剂，但价

格太高。

三、工业环烷酸

过去，在工业上环烷酸只有三个品种，即阿西多尔、阿西多尔-环烷酸皂和环烷酸皂。最近几年品种扩大了，如出现了蒸馏环烷酸、石油助长剂等。

环烷酸皂：是以煤油、瓦斯油、索拉油馏分皂化得到的环烷酸钠盐。在环烷酸钠的组成中，除了环烷酸钠盐外，还含有非皂化物质和无机盐。碱渣经脱油脱水精制即得环烷酸皂，脱油处理是用煤油在50℃下萃取非皂化物质，沉降10—20小时。脱水处理可采用在53.2—61.2 kPa压力下蒸馏或在100℃左右，在塔中通空气。

阿西多尔-环烷酸皂，是环烷酸钠盐(约30%)与游离环烷酸的混合物，用H_2SO_4分解精制环烷酸钠而得。与环烷酸皂相比，阿西多尔-环烷酸皂含有更多的环烷酸、较少的水份和无机盐。

环烷酸皂和阿西多尔-环烷酸皂用于制皂工业、纺织工业及农业。

阿西多尔是工业环烷酸，由游离环烷酸和非皂化物组成，此外还含有5%（以下）的水及无机盐。阿西多尔是在65—70℃用H_2SO_4酸化润滑油馏分皂化物，分出油层，用水洗和空气干燥而制得。

阿西多尔可用作胶质，苯胺染料及橡胶的溶剂，也可用来浸枕木等。

四、环烷酸脱除非皂化物的精制

工业环烷酸含有一定数量的非皂化物质和其它杂质，特别是从碱渣中分出的环烷酸，更加不纯，而且其非皂化物含量随环烷酸分子量增加而升高。

馏　分	分出酸的酸值，mgKOH/g	非皂化物含量，%
煤油	275—300	2—5
轻瓦斯油	200—240	5—10
中瓦斯油	200—220	8—15
重瓦斯油	180—200	10—25

酸中非皂化物含量高，颜色不好，不能满足石油化学合成及各种应用领域的要求，必须进行精制。

(1) 减压蒸馏法

减压蒸馏所利用的精制方法有以下几种：从煤油-瓦斯油馏分分出的酸，除去非皂化物主要用蒸馏的方法，按下面的过程连续操作：1)用石油醚稀释，在常压下蒸馏到150—170℃；2)在2.66kPa的压力下，蒸馏到250℃；3)在0.266—0.665kPa的压力下，蒸馏到残留物变成黑色浓稠物。残渣中浓集了胶质-沥青质和高沸点酸。用减压蒸馏的方法精制环烷酸，在工业上是很容易实现的，方法简便易行。从很多研究工作还得知，随压力降低，各类有机物沸点降低的数值是不相同的。例如，从同一馏分分出的烃和环烷酸，在常压下有相同的沸点。但在减压蒸馏时，烃的沸点比环烷酸低，也就是说，烃在较低的温度下蒸出，环烷酸在较高的温度下蒸出。表11—3和图11—4指出了烃和环烷酸在降低压力时沸点的变化。

表11—3 环烷酸和石油烃沸点的变化

压力		沸点，℃		沸点，℃	
mmHg	kPa	环烷酸	烃	环烷酸	烃
760	101.3	245	245	325	325
100	13.3	184	168	255	243
20	2.7	145	122	210	192
3.5	0.5	113	85	174	150

这种变化为从环烷酸中除去非皂化物提供了保证。如从航空煤油中分出的阿西多尔，在1.33kPa压力下蒸馏时，非皂化物集中在塔顶馏分中，蒸馏过的环烷酸中，非皂化物含量不到1%。

从润滑油和原油中分出的环烷酸，其精制方法可采用先脱去沥青，然后多次分出中性胶质和烃，最后在0.133—0.0133kPa下减压蒸馏。

除去沥青质的方法是，先用乙醇-苯溶解环烷酸，然后用沸程为30—40℃的石油醚沉淀出沥青质、乙醇-苯与石油醚体积比为1:20。也可用异戊烷沉淀沥青质，再将沥青质过滤。为分出胶体状态的胶质-沥青质，可用73—75%的H_2SO_4（在40—45℃，用量8—10%）处理环烷酸，这样胶质-沥青质凝聚，然后过滤除去。

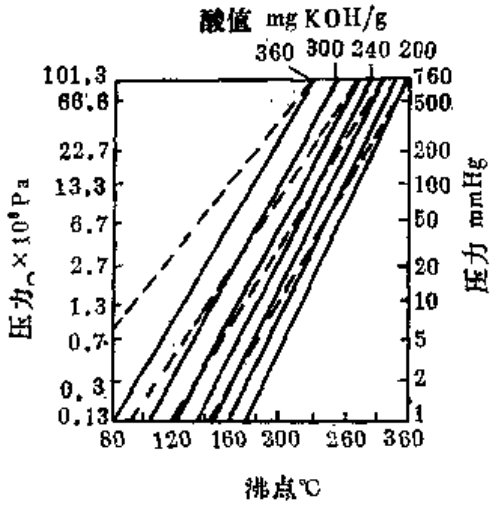


图11—4 环烷酸（实线）与烃（虚线）的沸点随压力的变化

(2) 萃取法

萃取法一般用在分析上。萃取法是利用环烷酸及其盐在非极性溶剂中的溶解度不同进行精制的。具体操作是用1N NaOH或KOH醇溶液将环烷酸变成环烷酸盐，然后再用石油醚萃取环烷酸盐醇水溶液中的非皂化物质，再用H_2SO_4酸化精制过的盐，最后用石油醚萃取出环烷酸。也可用苯或乙醚做溶剂。此法的缺点是在皂化及萃取中溶剂消耗大，损失也大，而且若是润滑油馏分，强烈起泡不便操作。

(3) 吸附色谱法

最初用吸附色谱法分离环烷酸和烃大概是在1948年。方法是用人工配制的环烷酸和烃的混合物进行实验研究，用硅胶做吸附剂，用苯和四氯化碳洗提烃，用异丙醇和甲乙酮洗提酸。异丙醇分出86%的环烷酸，甲乙酮分出95%的酸。

对于从石油馏分中分出的环烷酸，色谱精制也有很多研究。若酸中含有胶质，通常先用石油醚（沸点30—40℃）沉淀出胶质，再进行色谱分离，吸附剂可采用硅胶，氧化铝和硅酸铝，阴离子交换树脂（OH型）。用石油醚或苯洗提烃，用5%异丙醇、石油醚和无水乙醇或苯与醋酸混合物（3:1）洗提酸。吸附色谱精制溶剂耗量大，费时，不易工业化。

(4) 从碱渣中直接分出非皂化物

采用高温蒸馏，先将碱渣加热到300—350℃，然后进入容器中，此时发生一次气化，气相含非皂化物和水，液相即为脱油环烷酸钠。

五、环烷酸脱酚精制

环烷酸在用上述脱除非皂化物质精制方法中，也分出了一些酚。这样精制过的环烷酸，实际上也可用作化学加工原料了。但为了研究环烷酸和酚的化学组成和结构，还要求将它们完全分开。

一种处理方法是，原料环烷酸在不高于210℃下进行水蒸气蒸馏，以分出胶质，馏分用6%的碳酸钠溶液处理，酸变成钠盐。由于酚是比碳酸更弱的酸，不与Na_2CO_3反应，可用乙醚从碳酸盐溶液中萃取出酚与烃，再用浓碱液分出酚，环烷酸的碳酸盐溶液按通常的方法处理。

分离酚的另一种方法是，在脱去非皂化物质后，环烷酸在盐酸存在下与甲醇一起加热，酸转化为酯，酚在这种条件下不被酯化。酯分出后，将其皂化以回收酸，用碱回收酚。此法所得酸纯度高，但太费时。

分离酸与酚的物理方法是用弱碱和强碱性阳离子交换树脂。

第三节　环烷酸的物理性质和化学性质

环烷酸是无色到褐色粘稠油性液体，实际上不溶于水，能很好地溶于烃和很多有机溶剂中。低沸点酸有令人不愉快的味道，随沸点升高，味道消失。

从各产地石油及石油产品中分出的环烷酸的物理化学性质，并不遵循一定的规律。同时从同一产地的石油中分出的环烷酸却呈现出很明显的规律性，其性质变化取决于沸点、分子量、酸的结构等。

沸点：环烷酸的沸点比相同分子量的脂肪酸要高。低级环烷酸在常压蒸馏时不分解而蒸出，而中高分子量环烷酸常压蒸馏时，则通常要分解，因而需减压蒸馏。环烷酸象脂肪酸一样，通常随水蒸气挥发。

在250℃以下环烷酸不分解，而且金属有催化作用。

密度：通常环烷酸比水轻，也有高于1的情况，在大多数情况下，环烷酸的密度不会超出1.06—0.93g/cm³。然而密度随分子量的变化并无一定的关系，表11—4是巴库石油馏分中分出的环烷酸的性质。对于低沸点馏分（分子量244—329）密度随分子量升高没有明显的规

表11—4　从巴库石油各馏分中分出的环烷酸的性质

馏　分	平均分子量计算值	密度（15℃）g/cm³	酸值 mgKOH/g	碘值 $gI_2/100g$
煤油	244	0.950	230	2.62
轻润滑油	329	0.951	170	2.42
凡士林油	369	0.944	152	—
重润滑油	111	0.942	136	2.50
锭子油	518	0.936	106	6.17
机械油	640	0.935	87	7.18
汽缸油	1717	0.929	32	11.36

律，随分子量进一步升高（369—717），环烷酸密度逐渐降低，即开始呈现一元脂肪酸密度变化的规律。

对于仔细精制过的窄馏分中的环烷酸，其密度与分子量的关系与上述规律相似。

有些石油如土库曼、日本、格鲁吉亚石油的环烷酸密度随分子量升高而升高，达到一定极限开始降低。而另一些精制环烷酸的密度，随分子量而逐渐升高（罗马尼亚、日本），也有随分子量增高而降低的。

折光率：随环烷酸分子量升高，折光率是增加的，苏联石油环烷酸折光率比罗马尼亚的高，比日本石油低。

$n \cdot d$值：即同一温度下的折光率与密度乘积。$n \cdot d$值是估计各种酸的基础即从$n \cdot d$值可估计酸的类型是否是单体脂肪族酸、脂环酸、芳香酸，天然环烷酸以及酚等。例如得克萨斯石油中分出的环烷酸，$n \cdot d = 1.39—1.48$（大部分为1.41—1.41），芳香酸和酚$n \cdot d > 1.50$，脂族酸$n \cdot d = 1.386—1.395$，烃$n \cdot d = 1.28—1.36$。随分子量增加，酸的$n \cdot d$值逐渐增高。虽然对各类酸$n \cdot d$值相差较大，但不超出这些范围。对于得克萨斯石油的高分子量二、三、四、五环环烷酸随侧链增加，$n \cdot d$值从1.479逐渐降至1.465。

粘度：随分子量升高，环烷酸粘度升高。表11—5指出了环烷酸粘度随温度和分子量的变化规律。应当指出，环烷酸的粘度比分出它们的馏分的粘度要高得多。

表11—5　从巴库石油分出的环烷酸的粘度

分出环烷酸的馏分	环烷酸粘度 °E			
	30℃	50℃	70℃	100℃
煤油	4.23	2.26	1.66	1.21
轻润滑油	14.09	5.50	2.72	1.57
重润滑油	18.96	6.23	2.83	1.67
锭子油	34.76	10.11	4.25	1.95
机械油	47.74	13.33	5.19	2.10
汽缸油	97.92	23.80	8.09	2.72

表面张力：环烷酸具有很高的表面张力，而且能大大降低与水界面的表面张力。随分子量升高它们与水界面的表面张力降低。当加入10%环烷酸时，可使石油—蒸馏水、石油—盐水溶液、石油—空气界面的表面张力几乎降低4倍。在加0.1—0.2%环烷酸时，上述界面张力降低最大。

碘值：按其结构来说，环烷酸与环烷烃一样，是饱和化合物，随分子量升高，由于热分解的结果，出现不大的碘值。

溶解度：在水中溶解度不大，且随分子量升高而降低。从巴库石油的汽油、煤油、索拉油中分出的环烷酸，20℃时，1升水溶37.22—7mg。

生物性质：环烷酸在与病原性有机体作用时，具有防腐消毒性。1%环烷酸溶液对病原性有机体的作用相当于3%的酚溶液。环烷酸Cu、Fe、Zn、Al盐作用降低。但环烷酸对温血动物是有毒的。目前已发现和分离出一些微生物的纯培养物，可用来破坏环烷酸。环烷酸在微生物的纯培养物中的氧化过程是比较快的，10天以后环烷酸被破坏的数量可达90%。看来排水中的环烷酸可用微生物来破坏，即细菌净水。

腐蚀性：众所周知，环烷酸对各种金属有腐蚀性，且随分子量升高有某些下降。

环烷酸对碳钢和铜即使在20—25℃下也有极大的腐蚀，但对1Х18Н9Т不腐蚀(60昼夜)，

铝为80昼夜，X5M为120昼夜。温度升高腐蚀增加，325℃时即使是铝也不稳定了。不锈钢开始腐蚀的温度：铬为200℃，Cr-Ni（含Ni 6%）为225℃，Cr-Ni-Mo（X17H13M2T）为250℃，钛合金在350℃以上。钢中硅含量提高，可使其提高对环烷酸的腐蚀稳定性。

按本身化学性质而言，环烷酸与脂肪酸仅有的差别是环烷酸的离解常数比分子量相同的脂肪酸要小，随分子量升高，它们的离解常数逐渐降低。与脂肪酸一样，环烷酸能与碱反应成盐，与醇酯化等。

第四节　环烷酸及其金属盐的利用

环烷酸很早就作为一种重要的工业原料得到广泛的利用。其用途主要有以下几种：聚合物、染料和橡胶的溶剂，油漆的成分，防腐介质，印刷油墨添加剂，马达燃料抗爆剂，以及用于木材浸渍以防止木材贮存中的腐烂。

环烷酸是一种极好的萃取剂，可从某些元素（如稀土金属）的盐的水溶液中萃取元素，且萃取效率很高。环烷酸也可用于分析化学、辐射化学和冶金学。

环烷酸应用最广泛的是环烷酸的各种金属盐。环烷酸金属盐是油膏状皂，它在水及醇中极易溶解。其中利用最广的是环烷酸钠盐。例如，从精制煤油、柴油、瓦斯油和索拉油馏分的碱渣中得到的环烷酸盐是在纺织工业中有价值的皂。它们具有极好的乳化性能和起泡性能，不易电解。

含40%环烷酸钠的精制煤油的碱渣，常用作植物助长剂。煤油馏分的环烷酸盐可用作润滑油脱碱过程的破乳剂以及水包油型原油破乳剂。从机械润滑油的酸中得到的环烷酸钠是有价值的乳化剂。它们在水中与烃形成稳定的乳液，因而可用作洗净剂、去脂剂及农业上用作杀虫剂，还可用作道路沥青乳化剂。环烷酸钠在石油化学工厂用作乳化剂和活化剂；环烷酸钠和环烷酸钾用于制造固体润滑脂；而环烷酸钠皂和锂皂是塑性润滑脂稠化剂。还可用Ca-Na，Pb-Na等复合皂。环烷酸钠是制造碱土金属和重金属环烷酸盐的重要原料。

$$2RCOONa + CaCl_2 \longrightarrow (RCOO)_2Ca + 2NaCl$$

单环环烷酸钙和钡盐是结晶或半固体粘性物质，溶于水而不溶于烃。多环环烷酸的碱土金属盐与单环环烷酸的碱土金属盐的混合物是粘性和延性物质，溶于烃、酯及四氯化碳。例如，巴库煤油的酸中，C_{10}-C_{12}酸的钙盐是水溶性的，C_{13}酸盐有的溶于水，C_{14}酸盐完全不溶于水。

环烷酸钙用于制造润滑冷冻液，与环烷酸锌一起加入塑性润滑脂提高其粘度，防止高压下分层。环烷酸钙作为高负荷下工作的润滑油的添加剂，可提高润滑油的粘性、氧化稳定性，并能防止贮存中发汗。还可作为降低某些柴油发动机活塞环粘附的清净分散添加剂。

环烷酸碱土金属盐在油漆工业中是很重要的。环烷酸钙可改善瓷漆的稳定性和溢流性，防止油漆褪色。环烷酸钙和锌加入研磨极细的颜料中可防止聚结。钙盐和镁盐使漆膜平滑，而钙盐和钡盐特别适用制造色漆。

环烷酸重金属盐和铝盐，是无定形一粉状或油性物质，不溶于水，溶于烃。铝盐是无色的。在重金属盐中，除了白色的还有很多光亮色的，都可用于制造油漆。

环烷酸重金属盐具有在烃中溶解的性质以及某些特殊性质，可以在工业上（工业规模）用作纤维材料消毒剂、油漆催干剂、塑性润滑脂稠化剂、燃料润滑油添加剂、石油化学过程

中的活化剂、催化剂等。例如环烷酸铜和锌具有杀菌和杀虫作用，用它们浸泡布匹、纤维板、木材构件、帆布、枕木等可保护不受霉菌、微生物、昆虫的侵害。环烷酸锌象其它无色盐一样，在制造纺织油上有极大的优越性。绿色的环烷酸铜则用于油漆船体水下部分。

油漆工业中使用的催干剂，主要是环烷酸的钴、锰、锌、铁、铅盐。它们对温度和氧化剂都稳定，并能与油漆很好混合。在用溶剂稀释时，油漆粘度增加很少，因而使其很快干燥。在制造润滑材料中，上述环烷酸盐是很有用的。如环烷酸铅与某些含硫化合物一起可作润滑油抗磨添加剂，使其能在高压下工作。环烷酸锌和环烷酸铝能增加润滑油稠度，并具有去垢清洁作用，在润滑脂中改善附着力，减少分油倾向，环烷酸铝能改善其润滑性。这些盐是凝固汽油的主要成分，可用于制造半固体火箭燃料。

环烷酸汞能改善润滑油的辐射稳定性，环烷酸锡能增加润滑油膜强度，这对在高负荷下工作的润滑油是很有价值的。

环烷酸重金属盐在石油化学过程中广泛用作催化剂。如烃氧化催化剂（钴、锰）、二烯聚合催化剂（钴），丙烯晴聚合催化剂（锰）、氧化合成催化剂（钴）、橡胶硫化活化剂（钴、锌、铜）、甘油三硬脂酸酯胺化催化剂（锰）等。

环烷酸转化的其它有机物如酯、醇、酮、酐、胺、酰胺、腈等也有广泛的用途。

我国环烷酸的资源比较丰富，除大庆原油属石腊基型外，其它如大港原油及胜利原油中都含有一定数量的环烷酸。克拉玛依原油属环烷基型，环烷酸的含量更多。目前全国环烷酸的产量约为5000—7000吨左右。环烷酸及其衍生物，特别是金属盐的开发利用研究进展也较快。已经实现工业化生产的有用煤油氧化制得的环烷酸钠石油助长剂、高碱性环烷酸钙内燃机油清净分散剂，还有油漆油墨催干剂，浮选剂等。

第五节　环烷酸的分析

对于从精制轻质馏分和润滑油馏分得到的工业环烷酸，应测定酸值、石油酸含量和非皂化物含量。对阿西多尔，还需测定水份。对精馏环烷酸还要测定颜色、碘滴定度。对阿西多尔-环烷酸盐和环烷酸盐则要测定无机盐含量。

酸值是一个重要的参数。石油及其产品的酸值一方面可表明环烷酸含量，另一方面也表明精制程度，一般以每克产品所消耗的KOH毫克来表示：

$$\text{酸值 } K = \frac{V \times 5.6}{g} \text{ mgKOH/g}$$

式中　V——等当点时，所消耗的0.1N KOH醇溶液的体积，ml；

g——样品重，g；

5.6——系数，1ml 0.1N溶液中，KOH含量，mg。

酸值也可用电位滴定法测定。

红外光谱法是测定石油及工业石油酸的酸值有前途的方法。例如，用红外光谱可以测定石油馏分及渣油中羧酸和酯。中和值是以酸的羧基在约5.88μ处的吸收来确定的，皂化值是以酯的羧基在约5.75μ处的吸收来确定的。红外光谱法用15分钟即可完成测定，样品只需几毫克，但与一般的化学方法结果并不一致。

因为环烷酸是一元酸，中和1mol酸，则消耗1molKOH，因此，根据酸值可计算出环烷酸的平均分子量。

$$M = \frac{56 \times 1000}{K}$$

测定石油助长剂中的环烷酸，主要方法是在阳离子交换剂上分出酸的钠盐，然后电位滴定游离酸。

对于烃类氧化得到的合成环烷酸，其中含有很多杂质，如游离羟基酸及其内酐。游离羟基酸的测定法主要是基于它们在低分子石蜡烃中不同的溶解度。如用正己烷或异辛烷将羟基酸沉淀后，过滤分离。

环烷酸的非皂化物含量（x_2）是有机物总量（x_1）与环烷酸含量（x）之差：

$$x_2 = \frac{(x_1 - x) \times 100}{x_1}$$

有机物总量测定方法是用10%的HNO_3将环烷酸样品酸化，然后用石油醚萃取，蒸出溶剂可得有机质。

对于除去非皂化物的游离酸，进一步研究其组成和化学结构，还需测定各种物理化学性质：密度、折光率、n·d值、元素组成、分子式等。

主要参考文献

[1] Reid, E.E., Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Vol.1, 1958, Vol.2, 1960.

[2] Oae, S., Organic Chemistry of Sulfur, 1977.

[3] Rall, H.J., Thompson, C.T., Coleman, H.J., Hopkins, R.L., Sulfur Compounds in Crude Oil, 1972.

[4] Чертков, Я.Б., Спиркин, В.Г., Сернистие и Кислородных Соединения Нефтяных Дистиллитов, 1971.

[5] Камьянов, В.Ф., Аксенов, В.С., Тигов, В.И., Гетератомные Компоненты Нефтй, 1983.

[6] Караулов, Е.Н., Химия Сульфидов Нефти, 1971.

[7] Калечиц, И.В., Химия Гидрогенизационных Процессов в Переработке Топлив, 1973.

[8] Абрютина, Н.П. идр. Современые Методы Исследования Нефтей, 1984.

[9] Ляпина. Н.К., Химия и физикохимия Сераоганических Соединений Нефтяных Дистиллятов, 1984.

[10] Зейналов, Б.К. идр. Нефтяные и Синтетические Нафтеновые кислоты их свойства и производные, 1980.

[11] Сергиенко, С.Р., Высокомолекулярные Неуглеводородные Соединения Нефти, 1979.

[12] Соркин, Я.Г., Особенности Переработки Сернистых Нефтей и Охрнаокружающей Серды, 1975.