

Study on Existence of Nickel and Vanadium in Tahe Crude Oil

Yibo Wang¹, Long Li^{2*}, Yong Yang², Mannian Ren³, Fahai Cao²

¹University of Alberta, Edmonton, Canada;

²Engineering Research Center of Large Scale Reactor Engineering and Technology of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai

³Sinopec Luoyang Branch, Luoyang

Email: *longli2007@yahoo.com.cn

Received: Dec. 8th, 2012; revised: Dec. 28th, 2012; accepted: Jan. 7th, 2013

Abstract: Tahe crude oil is catalogued into heavy crude oil with high density and viscosity, which contains much Ni and V. The present work studied the existence of Ni and V in Tahe crude oil by SARA, separation of asphaltene, extraction and column chromatography. Experimental results indicate that, in Tahe crude oil, 94.28% of nickel and 92.14% of vanadium are concentrated in the asphaltene and resins, but 11.35% of nickel and 27.65% of vanadium exist as metalloporphyrins, the rest exist as non-porphyrins. Meanwhile, most of vanadyl porphyrin are of the etioporphyrin (ETIO) type, with remaining fractions attributed to deoxophylloerythroetioporphyrin (DPEP) and benzo types. In addition, in the asphaltene, 40.91% of nickel and 43.85% of vanadium are concentrated in A1 that contains molecules having condensed aromatic and naphthenic rings. It is proposed that A1 and A2 molecules form the asphaltene colloids in crude oil, where A1 is the colloidal core. Resins and aromatics as well as saturates entrapped asphaltenes in turn and formed gel-sol crude oil, which makes Ni and V difficult to remove in asphaltenes.

Keywords: Nickel; Vanadium; Tahe Crude Oil; SARA; Asphaltenes

镍和钒在塔河原油中存在状态的分析

王一博¹, 李 龙^{2*}, 杨 勇², 任满年³, 曹发海²

¹阿尔伯塔大学, 埃德蒙顿, 加拿大

²华东理工大学大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 上海

³中国石化洛阳分公司, 洛阳

Email: *longli2007@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012年12月8日; 修回日期: 2012年12月28日; 录用日期: 2013年1月7日

摘 要: 塔河原油是典型的重质原油, 密度大, 粘度高, 重金属 Ni 和 V 的含量多。本文采用四组分分析法、沥青质分离法、溶剂萃取法以及柱色谱分离法等研究了塔河原油中 Ni 和 V 的存在状态。实验结果表明, 塔河原油中 94.28%(wt.)的 Ni 和 92.14%(wt.)的 V 都集中于沥青质和胶质中, 而塔河原油中只有 11.35%(wt.)的 Ni 和 27.65%(wt.)的 V 是以金属卟啉的形态存在的, 其余则是以复杂结构的非卟啉形态存在的, 通过紫外-可见光光谱和质谱发现塔河原油中 V 卟啉主要以 ETIO-VO 存在, 其次是 DPEP-VO 和 Rhodo-VO。另外, 塔河原油沥青质中 40.91%(wt.)的 Ni 和 43.85%(wt.)的 V 集中于芳香性更大的 A1 组分中, 其余的 Ni 和 V 则集中于 A2 组分中, 并推断 A2 组分包裹 A1 组分形成沥青质胶状物, 而胶质、芳香烃和饱和烃依次包裹沥青质胶核形成了凝胶-溶胶形态的塔河原油, 使得位于沥青质胶核的 Ni 和 V 难以被脱除。

关键词: 镍; 钒; 塔河原油; 四组分法; 沥青质

*通讯作者。

1. 引言

原油中含有众多的金属元素, 并以无机盐、有机盐和金属卟啉化合物等多种形式存在^[1]。研究表明, 原油中 Ni 和 V 等重金属会对原油的深加工产生严重的影响, 会使催化裂化的催化剂中毒, 增加石油焦的灰分含量, 降低焦化产品的质量^[2]。塔河原油是典型的重质原油, Ni 和 V 的含量很高, 加工难度大。因此, 塔河原油中 Ni 和 V 存在状态的研究对原油中 Ni 和 V 的脱除有着积极影响, 对提高重质原油加工效率也有着重要意义。

Treibs^[3]于 1934 年发现了原油中的金属卟啉化合物。随着色谱技术的发展, 在 1986 年, Baker 和 Louda 分离出了不同种类的金屬卟啉化合物^[4]。近期研究人员通过紫外-可见光光谱(Uv-vis)、质谱(MS)和延伸 X 光吸收精细光谱(EXAFS)等手段表征了原油中 Ni 和 V 的存在形式。其中, 高媛媛等^[5]利用紫外-可见吸收光谱和飞行时间质谱仪对委内瑞拉原油中的钒卟啉进行了鉴定, 研究发现 ETIO 型钒卟啉含量最丰富, 其次是 DPEP 型 V 卟啉, 并对两种类型的 V 卟啉的碳数范围进行了准确测定。徐海等^[6]用 XAFS 研究了辽河减压渣油中非卟啉镍的结构信息, 对非卟啉镍在原油中的化学存在形态进行了讨论。

在 1937 年, Crobett 提出了吸附洗脱液相色谱法, 现在被用于软沥青质的分离, 把软沥青质分为饱和烃、芳香烃、胶质组分^[7]。基于这种方法, 原油组分可以依据其相对数量被划分为饱和和烃、芳香烃、胶质和沥青质, 即 SARA 四组分法。其中, 沥青质是一种十分复杂的高分子聚合物, 它是原油中分子量最大、极性和芳香性最强的组分^[8]。文献^[9]研究表明 Ni 和 V 多以大环卟啉化合物的形态存在, 常与原油中的胶质、沥青质发生缔合。Acevedo 等^[10]用 PNP 法将原油中的沥青质分为两个组分, 即 A1 和 A2, 进一步探索了 A1 和 A2 组分的组成形式, 以及 Ni 和 V 在两组分中的分布。

本文以塔河原油为研究对象, 通过四组分分析法、沥青质的分离、溶剂萃取以及柱色谱分离等方法, 重点研究 Ni 和 V 在塔河原油各组分中的分布情况以及其主要的存在形式, 为脱除塔河原油中的 Ni 和 V 做相应的技术准备。

2. 实验部分

2.1. 原油、试剂和仪器

实验所用原油为塔河原油。

中性氧化铝(100~200 目, 500℃下烘 6 h), 硅藻土(150℃下烘 3 h); 正庚烷、甲苯、无水乙醇、氯仿、对硝基酚、二氯甲烷、甲醇, 均为分析纯试剂。

采用美国 Thermo Elemental 公司 IRIS 1000 型等离子体发射光谱仪测定塔河原油中 Ni 和 V 的含量; 采用美国 Varian 公司 Cary500 型紫外-可见分光光度计测定塔河原油中 Ni 和 V 卟啉的特征结构。

2.2. 萃取卟啉金属

称取油样 2.00 g~3.00 g, 用 20 ml 氯仿完全溶解, 加入 5.00 g~6.00 g 硅藻土, 搅拌均匀, 静置待溶剂挥发完后, 在真空烘箱内进行干燥。用滤纸包裹硅藻土的混合粉末, 然后置于索氏抽提器中, 用 160 ml 溶剂萃取, 直到溶液变为无色, 将溶剂蒸去, 真空烘箱烘干, 得到金属卟啉浓缩物。

2.3. 分离提纯 Ni、V 卟啉

在规格 1 × 40 cm 的层析柱中添加硅胶(150℃干燥 3 h), 敲实, 用六种极性不同的溶剂对金属卟啉浓缩物进行冲洗。冲洗溶剂的类型、添加顺序以及加入量如表 1 所示。将收集到的 6 个组分的溶剂蒸去, 真空干燥。

2.4. 金属卟啉类型的测定

将 6 个卟啉组分用一定量的二氯甲烷溶解, 并以

Table 1. Solvent system of column chromatography separation for concentrate of porphyrin
表 1. 柱色谱分离金属卟啉浓缩物的溶剂体系

No.	Solvent	V/ml
1	V(c):V(m) = 9:1	100
2	V(c):V(m) = 7:3	100
3	V(c):V(m) = 1:1	100
4	V(c):V(m) = 1:4	100
5	Dichloromethane	100
6	Chloroform	100

C: Cyclohexane; m: Dichloromethane.

二氯甲烷为参比,用美国 Varian 公司 Cary 500 紫外 - 可见分光光度计测定卟啉的紫外光谱图,在 350 nm~700 nm 下扫描。用英国质谱公司 Micromass GCT 型质谱仪对分离的各组分的卟啉化合物进行质谱分析,离子化能量为 14~20 eV,直接进样。

2.5. 原油中金属镍和钒的含量测定

准确称取原油试样 5.00 g 于石英坩埚中,将其在电炉上缓慢加热,待油样冒烟后,点燃,使之燃烧完全,放入 500℃ 马弗炉中约 6 h,使之完全灰化,取出冷却后,沿坩埚壁加入 15 mL 2% HCl 和 15 mL 2% HNO₃,放在电炉上加热溶解灰分。同时用等量于硝酸解试样的 2% HCl 和 2% HNO₃ 制备试剂空白。浓缩至 2 mL 后,转移到 100 mL 容量瓶中定容,用电感耦合等离子发射光谱仪测定样品中金属含量,从而计算出 Ni 和 V 的脱除率。

2.6. 原油四组分分离

实验方法参照 YYPJ-53 石油沥青四组分测定法^[11],实验流程如图 1 所示。

2.7. 沥青质的分离^[12]

称取 5.00 g 左右原油,60℃ 水浴,加入 300 ml 正庚烷,搅拌 4 h,静置 24 h;产物用热正庚烷过滤,

回流洗涤,换甲苯回流洗涤,减压蒸馏得沥青质,真空干燥;取 0.80 g 沥青质溶于 50 ml 甲苯中,取 0.60 g 对硝基酚(PNP)溶于 50 ml 甲苯中,混合定溶于 100 ml 容量瓶中,放置三天;然后过滤,滤液为甲苯 + A2 + PNP,沉淀为 A1 + PNP,沉淀用甲苯洗涤,干燥,称重,然后溶于氯仿,再用 5%的 NaOH 溶液萃取 PNP,最后将溶剂蒸干,得到 A1;将甲苯 + A2 + PNP 中的甲苯蒸干,然后溶于氯仿,再用 5%的 NaOH 溶液萃取 PNP,最后将溶剂蒸干,得到 A2。具体实验流程图 2 所示。

3. 结果与讨论

3.1. 原油中 Ni 和 V 的存在形式

3.1.1. 紫外 - 可见光光谱分析

乙腈对塔河原油金属卟啉的萃取结果见表 2 示。V 卟啉在乙腈溶剂中的溶解度要大于 Ni 卟啉,这使得 Ni 的萃取率 R_{Ni} 要小于 V 的萃取率 R_V 。塔河原油中 Ni 卟啉占 Ni 总量的 11.35%,卟啉 V 占 V 总量的 27.65%,塔河原油中绝大部分金属 Ni 和 V 是以非卟啉的复杂形态存在原油中的金属卟啉在紫外可见光谱区的 400 nm 左右处有强吸收峰,称作 Soret 吸收带。另外,金属卟啉还有两个可见吸收带: α 和 β 吸收带,在 500~600 nm 之间。相比 Soret 吸收带, α 和 β 吸收

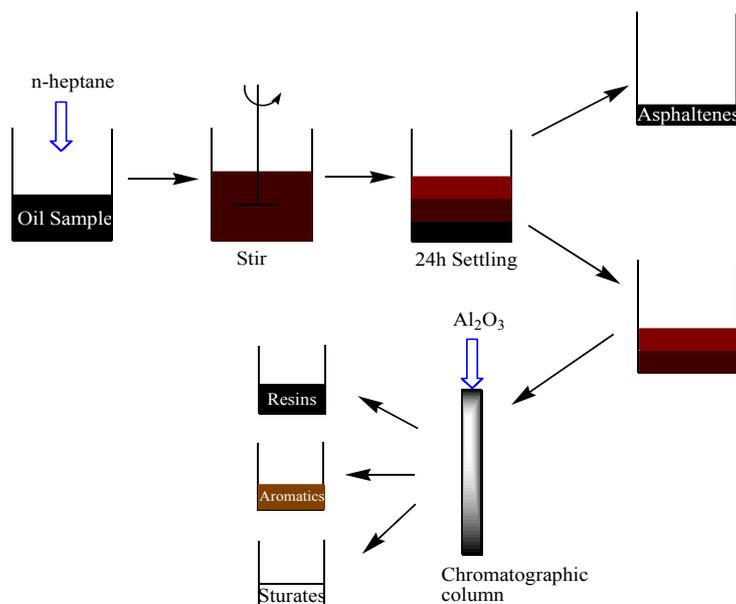


Figure 1. Schematics of separation of SARA
图 1. 原油四组分分离流程图

镍和钒在塔河原油中存在状态的分析

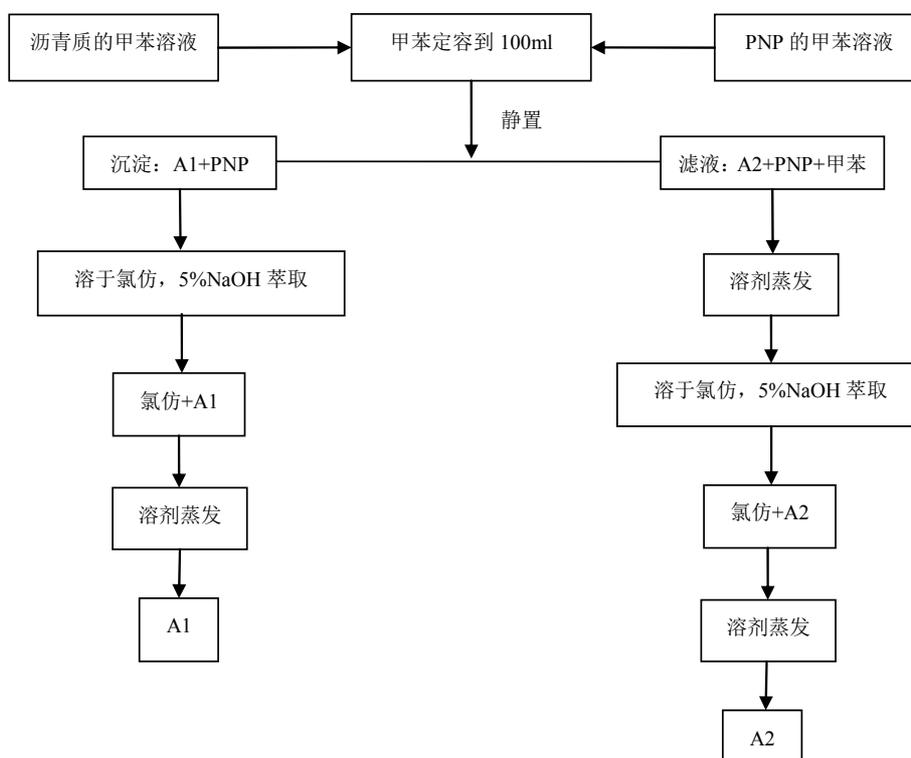


Figure 2. Scheme for asphaltene separation in fraction A1 and A2^[12]
图 2. 沥青质组分分离流程图^[12]

Table 2. Results of porphyrins from tahe crude oil extracted by acetonitrile
表 2. 乙腈萃取塔河原油金属卟啉的结果

moil/g	mextract/g	Y/%	wNi/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	wV/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$R_{Ni}/\%$	$R_V/\%$
2.0980	1.7659	84.17	7.01	78.83	11.35	27.65

$$Y = \frac{m_{\text{extract}}}{m_{\text{oil}}} \times 100\%, \quad R_{Ni} = \frac{w_{Ni} \times m_{\text{extract}}}{59.18 \times m_{\text{oil}}} \times 100\%, \quad R_V = \frac{w_V \times m_{\text{extract}}}{240 \times m_{\text{oil}}} \times 100\%$$

带是较弱的吸收带。由于强背景吸收掩盖了金属卟啉的 Soret 吸收带，通常以 α 吸收带确定金属卟啉的含量。一般情况下，Ni 卟啉的吸收峰分别在 390 nm、515 nm、550 nm，V 卟啉的吸收峰在 407 nm、530 nm、570 nm^[5]。

如图 3 所示，用 V(c):V(m) = 9:1 和 V(c):V(m) = 1:1 的溶剂冲洗得到的样品不具有 Ni 和 V 卟啉特征吸收峰。图 3(b)表明用 V(c):V(m) = 7:3 的溶剂冲洗得到的样品在 550 nm 处有微弱的 Ni 卟啉特征吸收峰，由于 Ni 卟啉含量较少，峰强度较弱，另外受 Ni 卟啉提取浓度和背景吸收的影响，Ni 卟啉的 β 吸收峰和 Soret 峰被掩盖。

图 3(d)和图 3(e)相似，用 V(c):V(m) = 1:4 和纯二氯甲烷的溶剂冲洗得到的样品有明显的 V 卟啉特征

峰，分别在 407 nm，533 nm 和 572 nm 处。另外，在 590 nm 处出现 Rhodo-V 卟啉特征峰。图 3(f)显示 V 卟啉特征峰峰强度较弱，所以浓度明显降低，Rhodo-V 卟啉特征峰也随之消失。

3.1.2. 质谱分析

从塔河原油的 6 组分紫外-可见光谱图中得知 Ni 卟啉的含量远小于 V 卟啉，所以质谱分析主要针对于塔河原油中的 V 卟啉进行研究。Baker 提出了金属卟啉化合物的分子量计算公式，即“基本结构分子量”理论^[5]。据此可将原油中的 V 卟啉分为 4 种基本类型：ETIO(C₂₀H₁₄N₄VO)、DPEP(C₂₂H₁₆N₄VO)、Rhodo-ETIO(C₂₄H₁₆N₄VO)和 Rhodo-DPEP(C₂₆H₁₈N₄VO)，其“基本结构分子量”分别为 375、401、425 和 451。将分离后的 4 号、5 号和 6 号组分合并，进行质谱分析，见

镍和钒在塔河原油中存在状态的分析

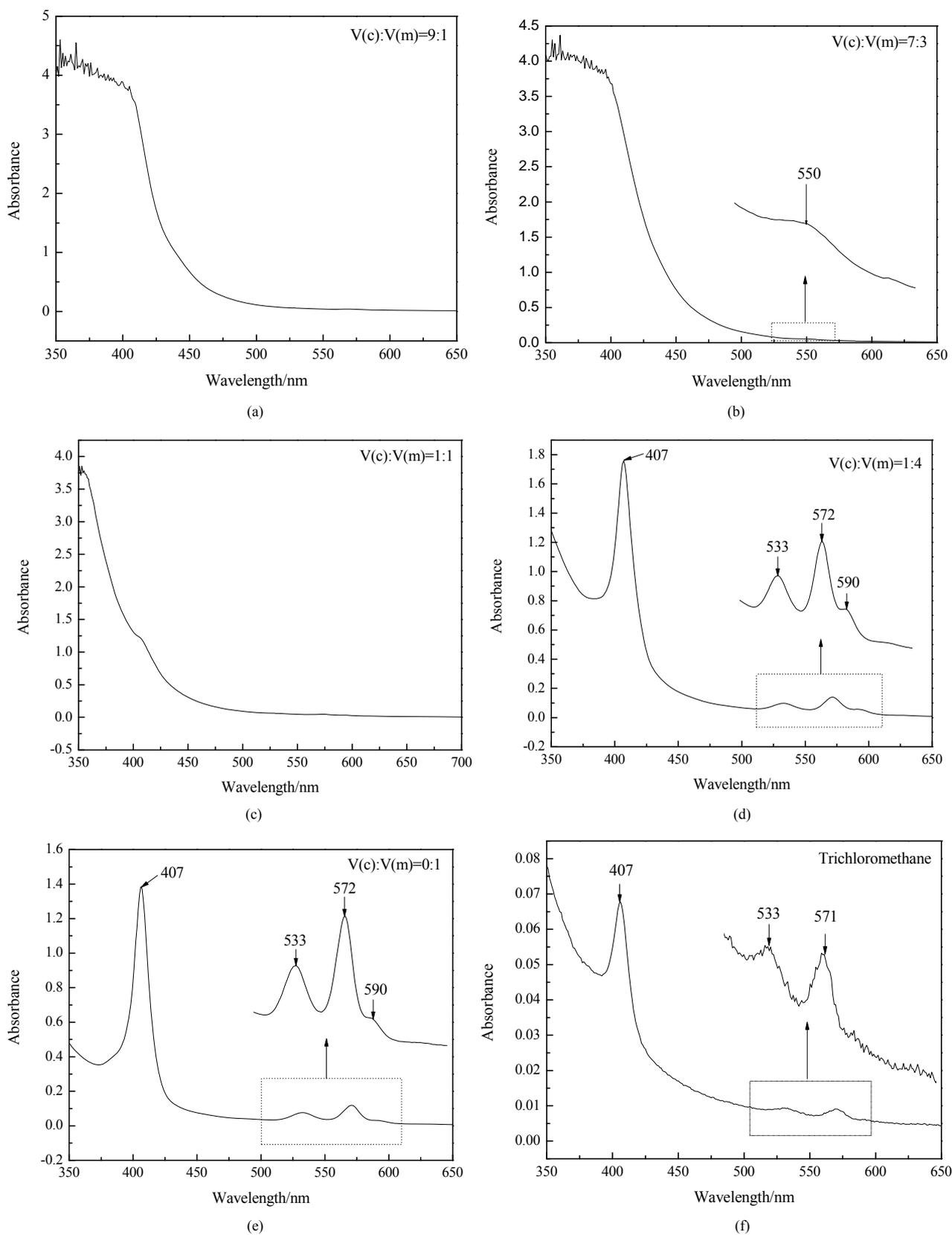


Figure 3. UV spectroscopy of Ni and V porphyrins
图 3. Ni, V 卟啉的紫外光谱图

图 4 示。

如图 4 所示,塔河原油中 V 卟啉主要以 ETIO-VO 为主, 碳数分布为 C₂₆-C₃₇, 其次是 DPEP-VO, 碳数分布为 C₂₉-C₃₇, 另外还有少部分 Rhodo-VO, 碳数分布为 C₃₁-C₃₅。

塔河原油中的每种 V 卟啉的质量分布呈典型的高斯分布, ETIO-VO 系列中含量最大的是 C₂₉-ETIO (m/z = 501); DPEP-VO 系列中含量最大的是 C₃₁-DPEP (m/z = 529); Rhodo-VO 系列中含量最大的是 C₃₃-Rhodo (m/z = 543)。

3.2. 原油中 Ni 和 V 的分布

原油四组分和 A1、A2 的含量计算如下:

$$\frac{F}{\%} = \frac{\frac{A}{g}}{\frac{B}{g}} \times 100\%$$

A = 饱和分、芳香分、胶质、沥青质、A1 和 A2 的质量; B = 原油试样的质量。

从图 5 可以看出, 原油分成四组分后各组分所占的百分比。1 号和 2 号样品四组分总收率都超过了 100%, 分别为 110.09%, 107.22%。这可能是由于在回收溶剂的过程中, 原油中的组分发生了氧化, 为了避免发生组分的氧化, 在 3 号和 4 号样品溶剂回收的过程通入 N₂ 保护。结果显示, 3 号和 4 号样品的总收率在 100% 以内, 分别为 94.90%, 95.32%。另外, 四个样品的沥青质百分比含量基本相同, 而芳香分的百

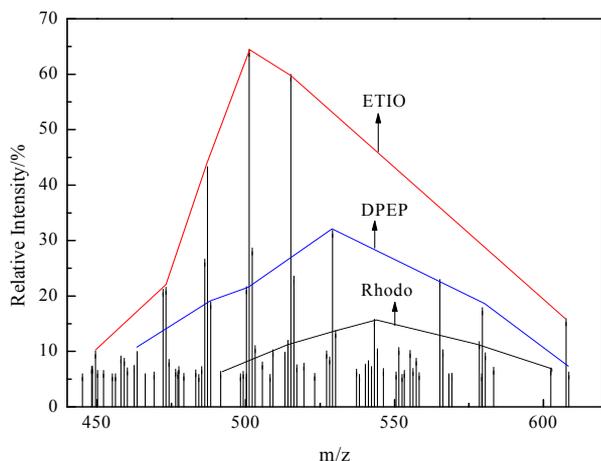


Figure 4. Mass spectra of vanadium porphyrins
图 4. 钒卟啉的质谱图

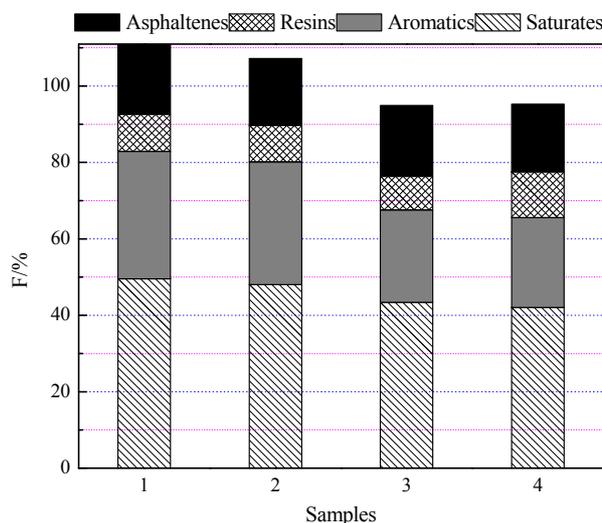


Figure 5. The weight percentage of SARA fractions
图 5. 原油中四组分的百分比含量

分比含量相差较远, 3 号和 4 号明显小于 1 号和 2 号, 说明较高的芳香分含量会在溶剂挥发过程中氧化引起质量不守恒。由于塔河原油存在一部分甲苯不溶的焦沥青质, 所以使 3 号和 4 号的组分总收率小于 100%。

从表 3 可以看出, 塔河原油中 90% 以上的 Ni 和 V 集中在沥青质和胶质中, 饱和分和芳香分中含量很少。在饱和分和芳香分中的 Ni 和 V 化合物不稳定, 而在沥青质和胶质中的 Ni 和 V 热稳定性较好^[13], 所以使用一般方法, 难以破坏 Ni 和 V 在沥青质中的大环结构, 这使原油脱金属变得很困难。

A1 的 Ni 和 V 含量要高于 A2, 因为 Ni, V 在 A1 和 A2 中的分布与沥青质中的分子特征以及胶体行为有很大关系。A1 组分中含有浓缩的芳香环, 大而稳定的芳香环内核结构与金属结合的更稳定, 而 A2 组分是由可以伸缩旋转的分子组成, 与金属分子之间相互作用力较小, 也容易被溶解。

结合表 4 中 A1 和 A2 中的 H/C 和 N/C, A1 的 H/C 和 N/C 要低于 A2, 这与 A1 中芳香环集中相一致, 因此 A1 中的组分可以跟金属卟啉化合物更好的结合。

3.3. 塔河原油胶体结构的推断

用原油的四组分来表示塔河原油的组成, 塔河原油的胶体稳定性取决于饱和分、芳香分、胶质和沥青质的浓度比例^[14], 而原油呈溶胶态还是凝胶态取决于

Table 3. Determination of Ni and V in SARA fractions and A1 and A2 fractions
表 3. Ni 和 V 在原油组分中的分布

Component	Ni		V	
	Ni content/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ni distribution/%	V content/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	V distribution/%
Crude oil	31.98	100	240.00	100
Saturates	0	0	0	0
Aromatics	16.72	5.73	114.94	7.86
Resins	88.82	15.51	471.49	16.43
Asphaltenes	303.88	78.77	1463.14	75.71
A1	375.30	40.91	1937.05	43.85
A2	257.86	55.69	1163.52	52.19

Table 4. Organic elemental analysis of C, H, and N in SARA fractions and A1 and A2 fractions
表 4. 原油组分的 C, H, N 元素分析

Component	C/%	H/%	N/%	H/C	N/C
Crude oil	85.87	11.01	0.30	1.54	0.006
Saturates	86.76	12.84	0.00	1.78	0.000
Aromatics	86.12	9.50	1.18	1.32	0.023
Resins	79.31	8.87	0.93	1.34	0.020
Asphaltenes	85.77	7.47	0.84	1.05	0.017
A1	85.18	6.84	0.93	0.96	0.019
A2	84.26	7.06	1.23	1.01	0.025

以沥青质为核心的胶团之间的交联程度，交联程度低呈溶胶态，交联程度高呈凝胶态。以图 5 中 3 号样品为例，相比其他种类原油，塔河原油因沥青质含量高，没有足够的胶质对其进行包裹，使得其胶团本身的极性较强，更容易发生胶团之间的交联或缔合，所以基本呈溶胶 - 凝胶态。

国内外的重质原油 H/C 其范围一般在 1.4~1.7 之间，一般将 H/C > 1.65 的重质原油看为质量较好、易于轻质化的原油^[14]，而从表 4 中可以看出塔河原油的 H/C 为 1.54，是质量较差的重质原油，粘度大，密度大，进一步证明了塔河原油基本呈溶胶 - 凝胶态。结合 Preiffer^[15]和 Hennico^[16]对石油胶体模型的构想，推断塔河原油的胶体结构模型如图 6 所示。

文献中指出金属卟啉化合物与环烷烃，自由基以及胶质化合物相互缔合在沥青质中^[9,17]。A1 和 A2 在原油中形成了沥青质，组分 A1 是胶体结构的核心，而 A2 成圆柱状包裹着 A1^[10,12]。根据这样的模型，被包裹的金属化合物很难从沥青质中脱离^[9,18]。

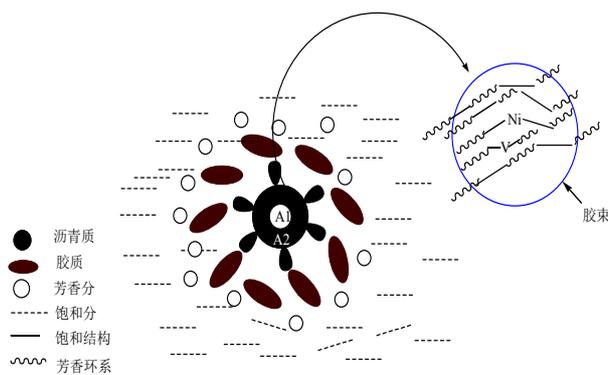


Figure 6. The colloid structural model of Tahe crude oil
图 6. 塔河原油胶体结构模型图

4. 结论

1) 通过溶剂萃取卟啉金属发现塔河原油中只有 11.35% 的 Ni 和 27.65% 的 V 是以金属卟啉的形态存在的，其余则是以复杂结构的非卟啉形态存在的。其中，钒卟啉的含量要远大于镍卟啉的，而钒卟啉又主要以 ETIO-VO(碳数分布为 C26-C37)形式存在，其次是

DPEP-VO(碳数分布为 C29-C37)和 Rhodo-VO(碳数分布为 C31-C35)。

2) 通过四组分法分离塔河原油,发现塔河原油的沥青质和芳香分的含量都较高,其中 94.28%的 Ni 和 92.14%的 V 都集中于沥青质和胶质中。进一步研究沥青质,发现沥青质中 40.91%的 Ni 和 43.85%的 V 集中于芳香性更大的 A1 组分中,其余的 Ni 和 V 则集中于 A2 组分中。

3) 通过元素分析发现塔河原油的 H/C 和 N/C 均低于国内质量较好的原油,说明塔河原油基本是溶胶-凝胶型原油。其中,沥青质组分处于胶束核心,而沥青质中 A2 组分又包裹着 A1,胶束整体结构十分稳定,对 Ni、V 卟啉的缔合与包裹作用很强,给原油脱 Ni 和 V 带来很大困难。

另外本文只对塔河原油中 Ni 和 V 的存在状态进行了初探,将来的研究重点应该放在原油中 Ni 和 V 化合物的物理结构上(聚集态还是自由态,吸附状态还是化学结合状态),这样才能找到选择性脱除 Ni 和 V 化合物的关键方法。

参考文献 (References)

- [1] M. F. Ali, S. Abbas. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(7): 573-584.
- [2] B. Wu, J. Zhu, J. Wang, et al. Technique for high-viscosity crude oil demetallization in the Liaohe oil field. *Energy & Fuels*, 2006, 20(4): 1346.
- [3] 徐海, 于道永, 王宗贤等. 石油卟啉化学的研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2001, 13(4): 347-352.
- [4] M. F. Ali, H. Perzanowski, A. Bukhari, et al. Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. *Energy & Fuels*, 1993, 7(2): 179-184.
- [5] 高媛媛, 沈本贤, 刘纪昌. 委内瑞拉原油中钒卟啉的分离和鉴定[J]. *石油学报(石油加工)*, 2011, 27(1): 102-105.
- [6] 徐海, 阙国和, 王继乾等. 辽河减压渣油中非卟啉镍的 XAFS 研究[J]. *化学学报*, 2003, 63(3): 450-453.
- [7] D. Lesueur. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 145(1-2): 42-82.
- [8] J. Castillo, A. Fernández, M. A. Ranaudo, et al. New techniques and methods for the study of aggregation, adsorption, and solubility of asphaltenes. Impact of these properties on colloidal structure and flocculation. *Petroleum Science and Technology*, 2001, 19(1-2): 75-106.
- [9] S. Acevedo, J. M. Cordero, H. Carrier, et al. Trapping of paraffin and Other Compounds by asphaltenes detected by laser desorption ionization time of flight mass spectrometry (LDI TOF MS). *Energy & Fuels*, 2009, 23(2): 842-848.
- [10] S. C. Acevedo, K. Guzman and O. Ocanto. Determination of the number average molecular mass of asphaltenes (Mn) using their soluble A2 fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) technique. *Energy & Fuels*, 2010, 24(3): 1809-1812.
- [11] 田松柏. 原油评价标准试验方法[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.
- [12] L. B. Gutierrez, M. A. Ranaudo, B. Méndez, et al. Fractionation of asphaltene by complex formation with *p*-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids. *Energy & Fuels*, 2001, 15(3): 624-628.
- [13] M. G. R. Vale, M. M. Silva, I. C. F. Damin, et al. Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. *Talanta*, 2008, 74(5): 1385-1391.
- [14] 梁文杰. 重质油化学[M]. 东营: 石油大学出版社, 2000.
- [15] J. P. Pfeiffer, P. M. V. Doormaal. The rheological properties of asphaltic bitumens. *Journal of the Institution of Petroleum Technologists*, 1936, 22(152): 414-440.
- [16] A. Hennico, J. P. Peries and J. Laurent. Maximum conversion of heavy hydrocarbons. *Erdöl Erdgas Kohle*, 1992, 45(1): 19-27.
- [17] R. H. Filby. Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: Implications for correlation and other geochemical studies. Geological Society, London, Special Publications, 1994, 78: 209-219.
- [18] G. P. Dechaine, M. R. Gray. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal. *Energy & Fuels*, 2010, 24(5): 2795-2808.