

文章编号: 1001-7631 (2007) 02-0183-05

研究简报

有机镍催化剂对稠油的降粘作用

韩 梅¹ 李清彪¹ 景 萍¹ 孙道华¹ 方维平²

(1. 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005
2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用自制的油酸镍和镍联吡啶络合物有机镍均相催化剂对胜利油田稠油进行降粘实验。结果表明, 两种催化剂都能有效地降低稠油粘度。在 240 ℃, 2 MPa 条件下, 使用油酸镍催化剂, 当催化剂加入量为稠油质量的 0.2% 时, 反应 24 h 后稠油降粘率为 62.7%。使用镍联吡啶催化剂, 当催化剂加入量为稠油质量的 0.2%, 水加入量为稠油质量的 10% 时, 反应 24 h 后稠油降粘率达到 63.0%。族组成分析发现, 反应后油品中饱和烃含量增加, 芳香烃、胶质和沥青质含量减少。在降粘过程中稠油的重质组分发生了催化裂解, 并伴随有 C-S 键和 C-C 键断裂, 生成硫化氢、甲烷、乙烷等气体。

关键词: 稠油; 降粘; 均相催化剂; 有机镍; 裂解

中图分类号: TQ426.8 TE624.4⁺1 TE832.3⁺32 **文献标识码:** A

随着优质石油资源的大量开采, 稠油在石油储量中的比例越来越大, 因此稠油的开采日益受到重视。稠油主要由饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质组成, 具有高粘度和高凝固点的特点。胶质和沥青质含量高是稠油粘度高的主要原因, 稠油粘度高增大了石油开采和集输的难度。为了解决这个问题, 国内外学者在降低稠油粘度方面做了很多研究工作^[1~15]。目前主要降粘方法有掺稀降粘^[6,7]、加热降粘^[8]、乳化降粘^[9,10]和催化降粘^[11~15]。催化降粘是向稠油中加入催化剂, 使油品在高温下发生裂解反应, 不可逆地降低稠油的粘度。与前三种降粘方法相比, 催化降粘不需大量的水, 可节约水资源, 并可减少后续石油炼制中的破乳和脱水等过程。

固态的多相催化剂油溶性较差, 不能与油品充分接触, 催化效率较低^[14]。而均相催化剂能够克服这一缺点。由于过渡金属催化剂具有活性中心数目多、选择性好等优点, 目前制备的催化剂大部分为过渡金属盐溶液, 也有部分均相催化剂, 降粘率可达 90% 以上^[12~14], 但存在加水量较大、催化剂投入量多或反应温度较高等问题。针对这一问题, 制备了镍联吡啶络合物和油酸镍两种均相催化剂, 并将这两种催化剂用于胜利油田稠油的降粘, 考察其降粘性能, 为稠油降粘开发性能优良的催化剂。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

GSH-0.5 高压反应釜 (山东威海化工机械有限公司), NDJ-9s 数显粘度计 (上海精密科学仪器有限公司), R-205 旋转蒸发仪 (上海申胜生物技术有限公司), DZF-2001 型真空干燥箱 (上海圣欣科学仪器有限公司), ADL-40B 离心机 (上海安亭科学仪器厂), DKB-501A 型超级恒温水槽 (上海精

收稿日期: 2007-01-05; 修订日期: 2007-02-02

作者简介: 韩 梅 (1983-), 女, 硕士研究生; 李清彪 (1963-), 男, 教授, 博士生导师。通讯联系人。E-mail: kelqb@xmu.edu.cn

基金项目: 国家“973”计划项目 (2004CB217805)

宏实验设备有限公司), WAY-2S型阿贝折光仪(上海精密科学仪器有限公司), GC-950、GC-920气相色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司), VarioEL III型元素分析仪(德国Elementar公司)。

硫酸镍、中性氧化铝(0.075~0.150 mm)、石油醚(沸程为60~90 °C)、正庚烷、无水乙醇、苯、油酸均为分析纯, 2,2'-联吡啶为化学纯, 以上试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产。

实验用稠油取自胜利油田, 其50 °C的粘度为0.613 Pa·s。稠油的元素组成和SARA族组成(Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene)见表1。

表1 稠油的元素组成和SARA族组成

Table 1 Element composition and SARA composition of the heavy oil

Mass fraction of element composition, %				Mass fraction of SARA composition, %			
C	H	S	N	Saturate	Aromatic	Resin	Asphaltene
85.85	12.36	1.83	0.91	44.1	30.7	23.2	2.0

1.2 降粘催化剂制备

油酸镍催化剂: 将硫酸镍溶于蒸馏水中, 用1 mol/L的NaOH溶液调节pH值为7~9, 按油酸与硫酸镍摩尔比为1.2:1.0加入油酸, 加热至120 °C, 恒温搅拌反应约3 h, 待油状物变为绿色为止。反应完成后, 用分液漏斗将水相和油相分离, 取油相备用。测定其折光率 $n_D^{26.3^\circ\text{C}}$ 为1.4747。

镍联吡啶催化剂: 配制相同浓度的联吡啶的乙醇溶液和硫酸镍的水溶液, 将体积比为3:1的联吡啶乙醇溶液和硫酸镍水溶液混合, 静置10 min后待用。

1.3 实验方法

将100 g稠油和一定量催化剂置于高压反应釜中, 用氮气吹扫, 在240 °C、2 MPa下反应24 h后, 冷却至室温, 取出油样, 在4000 r/min下离心10 min, 脱水后在50 °C测定其粘度, 分析其族组成的变化。稠油降粘率计算如下:

$$K = (\mu_0 - \mu) / \mu_0 \times 100\%$$

油样粘度(50 °C)采用NDJ-9s数显粘度计测定。油样族组成采用柱层析法测定。元素组成采用元素分析仪测定。折光率采用阿贝折光仪测定。反应后气体中烃类采用气相色谱仪测定, FID检测器检测, 载气为氮气, PQS填充柱(5 m), 柱温180 °C。反应后气体中含硫物质用GC-920 FPD检测器检测, 载气为氮气, HP-Plot/Q毛细管柱(30 m×0.539 mm×40.00 μm), 程序升温为80 °C保持5 min后, 以10 °C/min的速率升至180 °C, 然后保持5 min。

2 结果与讨论

2.1 油酸镍催化剂的降粘效果

油酸镍为油溶性催化剂, 改变油酸镍催化剂的量, 在240 °C、2 MPa下反应24 h, 测定反应前后油样粘度, 计算降粘率, 实验结果如图1所示。可知, 催化剂的加入量不同, 降粘效果不同。在没有催化剂作用时, 稠油降粘率为36.4%, 这是因为240 °C时稠油发生热裂解^[8]。加入油酸镍催化剂后, 油酸镍催化剂可促进裂解反应, 从而大大降低了稠油的粘度。随着催化剂量增加, 稠油降粘率增加, 在催化剂的量为稠油质量的0.2%时, 稠油降粘率达最高值62.7%。继续增加催化剂的量, 稠油降粘率下降。这可能是随着催化剂加入量增加, 部分镍在高温下与胶

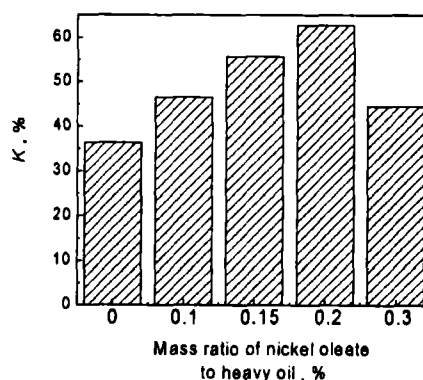


图1 油酸镍催化剂的量对降粘率的影响
Fig. 1 Effects of nickel oleate catalyst dosage on viscosity reducing ratio of heavy oil

质、沥青质中的分子缔合, 形成大分子物质^[4], 从而降低了降粘率。

2.2 镍联吡啶催化剂的降粘效果

镍联吡啶催化剂是水溶性催化剂, 溶于乙醇水溶液中。为了排除水的加入量对反应的影响, 向反应体系加入为稠油质量 10% 的水。加入不同量镍联吡啶催化剂, 测定油样粘度, 计算其降粘率, 实验结果如图 2 所示。可看出, 在没有催化剂作用时, 加入相同量的水, 稠油粘度只降低 6.1%。加入镍联吡啶催化剂后, 降粘率均在 50% 以上。随着催化剂加入量的增加, 油品的降粘率提高, 当催化剂加入量为稠油质量的 0.2% 时, 催化剂的降粘效果最好, 降粘率为 63.0%。这主要是因为稠油发生水热裂解。水热裂解反应主要包括酸聚合反应、水煤气转换反应和加氢脱硫反应等。其中裂解反应和聚合反应是互相竞争的^[14], 镍联吡啶催化剂可以促进裂解反应, 抑制聚合反应, 从而大大降低了稠油的粘度。继续加入催化剂, 油样降粘率下降, 其原因可能是部分镍在高温下与胶质、沥青质中分子缔合, 形成大分子物质^[4]。

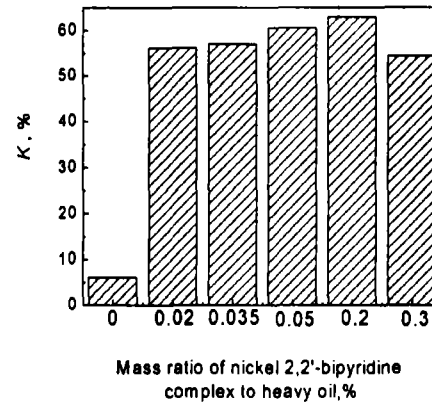


图 2 镍联吡啶催化剂加入量对稠油降粘率的影响
Fig. 2 Effects of nickel 2,2'-bipyridine complex catalyst dosage on viscosity reducing ratio of heavy oil

2.3 反应后气体组成

反应 24 h 后, 待反应釜冷却至室温, 收集气体样品, 分析其组分, 实验结果见表 2。

表 2 催化剂与稠油反应后的气体组成

Table 2 Composition of gases after visbreaking reaction

Catalyst	Composition of gas
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$	H_2S , COS , CS_2 , CH_4 , C_2H_6
$(\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{COO})_2\text{Ni}$	H_2S , COS , CS_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}

经测定, 两种催化剂与稠油反应后均有大量的 H_2S 生成, CS_2 、 COS 生成量较少。根据化学键理论可知, C-S 的键能比 C-O 和 S-H 的键能小 (C-O 键能 360 kJ/mol, C-S 键能 272 kJ/mol, S-H 键能 368 kJ/mol)。而且 S 的电负性大于 C, 故在有机硫化物中, S 带负电而 C 带正电, 所以催化剂分子中的金属离子进攻 S, 使 S 的电子云发生偏移, 造成了 C-S 键能进一步降低。因此, 在反应过程中, 稠油的有机硫化物 C-S 键断裂, 降低了沥青质的含量, 减小了稠油的相对分子质量, 从而导致稠油粘度降低^[12]。

从表中可以看出气体产物中有少量的烃类, 说明稠油中部分 C-C 键发生断裂。以镍联吡啶为催化剂时, 气体产物中只有甲烷和乙烷, 无异构烃类, 该反应遵循自由基机理。以油酸镍为催化剂时, 气体产物中有甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷和异丁烷, 因此该反应过程可能遵循自由基机理和 C^+ 离子机理^[15]。

2.4 反应后稠油族组成的变化

分析稠油经镍联吡啶催化剂和油酸镍催化剂催化裂解后的油样的组成 (以两种催化剂催化作用下降粘率最高的两组反应后的油品族组成为例), 实验结果如表 3 所示。可以看出, 经催化裂解后, 饱和烃含量增大, 芳香烃、胶质和沥青质含量降低。即轻质组分增加, 重质组分减少。表明稠油的重质组分发生了裂解反应, 降低了稠油粘度。

表3 反应前后稠油族组成
Table 3 SARA composition of heavy oil before and after visbreaking reaction

Catalyst	Mass fraction of composition, %			
	Saturate	Aromatic	Resin	Asphaltene
No Catalyst	44.1	30.7	23.2	2.0
[Ni(bpy) ₃]SO ₄	54.7	26.0	17.9	1.4
(C ₁₇ H ₃₄ COO) ₂ Ni	54.7	25.7	18.1	1.5

3 结论

a) 镍联吡啶络合物和油酸镍催化剂都能降低稠油的粘度。降粘后,油样中饱和烃含量增加,芳香烃、胶质和沥青质质量分数减小,重质组分的裂解使油品粘度降低。在240℃、2 MPa的条件下反应24 h、催化剂加入量为稠油质量的0.2%时,以镍联吡啶络合物为催化剂时,稠油降粘率最高可达63.0%,以油酸镍为催化剂时,稠油降粘率最高可达62.7%。

b) 用镍联吡啶作催化剂,气体产物中含有甲烷和乙烷,反应机理遵循自由基机理;用油酸镍作催化剂,反应后气体中含有甲烷、乙烷、丙烷和丁烷,其反应机理可能遵循自由基机理和C⁺离子机理。

c) 反应后气体产物中有H₂S和烃生成,表明稠油中有C-S键和C-C键断裂。

参考文献:

- Hyne J B, Tyrer J D. Use of Hydrogen-Free Carbon Monoxide with Steam in Recovery of Heavy Oil at Low Temperatures. USA, US 4487264. 1984
- Shen Ch W. Buffered Steam Drive Oil Recovery Process. USA, US 4660641. 1987
- Gawel I, Bociarska D, Biskupski P. Effect of Asphaltenes on Hydroprocessing of Heavy Oil and Residua. Applied Catalysis A, General, 2005, 295 (1), 89~94
- 敬加强, 罗平亚, 朱毅飞. 原油组成对其粘度影响的灰色关联分析. 油气田地面工程, 2000, 19 (6), 12~14
Jing Jiaqiang, Luo Pingya, Zhu Yifei. Crude Composition Influencing Its Viscosity and Its Gray Correlation Analysis. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2000, 19 (6), 12~14
- 朱战军, 林壬子, 汪双清. 稠油主要族组成对其粘度的影响. 新疆石油地质, 2004, 25 (5), 512~513
Zhu Zhanjun, Lin Renzi, Wang Shuangqing. The Influence of Heavy Oil Composition on Its Viscosity. Xinjiang Petroleum Geology, 2004, 25 (5), 512~513
- 周凤山, 吴瑾光. 稠油化学降粘技术研究进展. 油田化学, 2001, 18 (3), 268~272
Zhou Fengshan, Wu Jinguang. Advances in Chemical Viscosity-Reducing Methods and Techniques for Viscous Crude Oils. Oilfield Chemistry, 2001, 18 (3), 268~272
- 苑权, 郑延成, 李克华等. 稠油降粘剂复配降粘效果评价. 精细石油化工进展, 2004, 5 (11), 29~32
Yuan Quan, Zheng Yancheng, Li Kehua, et al. Evaluation of Complex Viscosity Reducers for Crude Oil. Advances in Fine Petrochemicals, 2004, 5 (11), 29~32
- Omolel O, Olieh M N, Osinowo T. Thermal Visbreaking of Heavy Oil from the Nigerian Tar Sand. Fuel, 1999, 78 (12), 1489~1496
- 陈志明, 胡广群, 邵利. 聚酯与马来酸酐的缩合反应研究. 化学反应工程与工艺, 2001, 17 (2), 192~196
Chen Zhiming, Hu Guangqun, Shao Li. A Study on Condensation Reaction between Polyether and Malaic Anhydride. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2001, 17 (2), 192~196
- 李孟洲, 尉小明, 俞庆森. 超稠油水基降粘剂 SHVR-01 的研制. 精细石油化工进展, 2003, 4 (4), 1~4
Li Mengzhou, Wei Xiaoming, Yu Qingsen. Study of Water-Based Viscosity Reducer SHVR-01 for Super-Heavy Oil. Advances in Fine Petrochemicals, 2003, 4 (4), 1~4
- Stratiev D, Minkov D, Stratiev G. Exploiting the Synergy between Fluid Catalytic Cracking and Visbreaking to Increase the High-Value Product Yields. Oil Gas-European Magazine, 2003, 29 (3), 141~144

- 12 范洪富, 刘永建, 赵晓非等. 金属盐对辽河稠油水热裂解反应影响研究. 燃料化学学报, 2001, 29 (5), 430~433
Fan Hongfu, Liu Yongjian, Zhao Xiaofei, et al. Studies on Effect of Metal Ions on Aquathermolysis Reaction of Liaohe Heavy Oils Under Steam Treatment. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29 (5), 430~433
- 13 陈勇, 陈艳玲, 朱明. 过渡金属的有机酸盐对稠油水热裂解降黏反应的催化作用. 地质科技情报, 2004, 24 (3), 75~79
Chen Yong, Chen Yanling, Zhu Ming. Catalytic Effect of Organic Acid Transitional Metallic Salt on Aquathermolysis Reaction of Heavy Oil. Geological Science and Technology Information, 2004, 24 (3), 75~79
- 14 赵晓非, 刘永建, 范洪富等. 稠油水热裂解可行性的研究. 燃料化学学报, 2002, 20 (4), 381~384
Zhao Xiaofei, Liu Yongjian, Fan Hongfu, et al. Study on Feasibility of Heavy Oil Aquathermolysis. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 20 (4), 381~384
- 15 Meng Xianghai, Xu Chunming, Gao Jinsen, et al. Studies on Catalytic Pyrolysis of Heavy Oils, Reaction Behaviors and Mechanistic Pathways. Applied Catalysis A: General, 2005, 294, 168~176

Effect of Organic Nickel Catalysts on Visbreaking of Heavy Oil

Han Mei¹ Li Qingbiao¹ Jing Ping¹ Sun Daohua¹ Fang Weiping²

- (1. Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Lab for Chemical Biology of Fujian Province, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Nickel oleate catalyst and nickel 2,2'-bipyridine complex catalyst were prepared and used to reduce the viscosity of heavy oil from Shengli oilfield. Viscosity reducing ratio of heavy oil was 62.7% by using nickel oleate catalyst under the conditions of the mass ratio of nickel oleate catalyst to the heavy oil 0.2%, 240 °C, 2 MPa and reaction time 24 h. While under the same conditions, viscosity reducing ratio of heavy oil with 10% water was 63.0% by using nickel 2,2'-bipyridine complex catalyst. The composition of the heavy oil before and after cracking reaction was determined by liquid-solid adsorption chromatography. The results showed that the mass fraction of saturates increased, while that of aromatic, resin and asphaltene decreased after the visbreaking reaction. The mechanism of visbreaking reaction showed that the catalytic cracking of heavy composition in heavy oil took place, with the C-S and C-C bonds broken, and hydrogen sulfide, methane, ethane and other gases produced.

Key words: heavy oil; visbreaking; homogeneous catalyst; organic nickel; cracking

优化芳烃烷基转移工艺

美国专利 USP 7128883(公开日2006年10月31日)介绍了美国 UOP 开发的优化芳烃烷基转移工艺。现有芳烃工艺的目的在于最大化生产二甲苯, 最小化生产苯, 而乙苯没有损耗。采用两步烷基转移可实现上述目的, 其中液相烷基转移工艺用于生产乙苯, 气相烷基转移工艺用于甲苯转化成二甲苯。

沈菊华 摘自 英 Focus on catalysts, 2006 (11): 7, 8