

文章编号:1673-5005(2011)01-0164-05

纳米镍催化剂对胜利超稠油水热裂解 降黏的影响

吴 川¹, 雷光伦¹, 姚传进¹, 盖平原², 曹嫣嫔², 李啸南²

(1. 中国石油大学 石油工程学院, 山东 青岛 266555; 2. 胜利油田 采油工艺研究院, 山东 东营 257000)

摘要:利用微乳液法合成纳米镍催化剂,采用透射电镜对其进行表征,在 200 ℃ 时对超稠油进行水热裂解催化反应,通过气相色谱仪、元素分析仪、相对分子质量测定仪、红外光谱仪对反应前后稠油的物化性质进行分析。结果表明:水热裂解催化反应后,超稠油降黏率达 90.36%,稠油胶质与沥青质含量减少,稠油相对分子质量下降,沥青质相对分子质量降低幅度最大;反应后稠油及其重质组分的氢碳原子数比增加,硫与氮含量减少,氧含量增加;稠油发生水热裂解反应的同时,存在沥青质的聚合反应,沥青质的裂解在降黏反应中起到了关键的作用;纳米镍催化剂促进了水热裂解反应,同时抑制了聚合反应;纳米镍催化剂协同作用使高温水与稠油发生反应,产生具有表面活性的醇类、酚类、羧酸类物质,导致反应后稠油含氧量增加,黏度降低。

关键词:稠油; 水热裂解; 纳米镍; 降黏

中图分类号:TE 357.46

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2011.01.033

Influence of nano-nickel catalyst on viscosity reduction of Shengli extra-heavy oil by aquathermolysis

WU Chuan¹, LEI Guang-lun¹, YAO Chuan-jin¹, GAI Ping-yuan², CAO Yan-bin², LI Xiao-nan²

(1. College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2. Oil Production Technology Research Institute, Shengli Oilfield, Dongying 257000, China)

Abstract: Nano-nickel catalyst was synthesized by microemulsion method, characterized by transmission electron microscopy (TEM), and then used in the extra-heavy oil aquathermolysis at 200 ℃. The physicochemical properties of heavy oil both before and after reaction were analyzed by using gas chromatography (GC), elemental analysis (EL), molecular weight analysis (VPO), fourier transform infrared (FT-IR). The results show that the viscosity reduction ratio of extra-heavy oil reaches 90.36%, the contents of resin and asphaltene decrease, and the average moleculars of heavy oil and asphaltene reduce after the catalytic aquathermolysis. The H-C ratio in heavy oil, resin and asphaltene increases. The contents of sulfur and nitrogen decrease, but oxygen content increases in the heavy oil after treatment. A lot of polymerize reactions occurred in the course of aquathermolysis, and the nano-nickel catalyst not only slowed down the polymerize reactions but also speeded up the aquathermolysis. The pyrolysis of asphaltene plays a very important role in synergism reactions between high temperature water and nano-nickel catalyst during the catalytic aquathermolysis, and produces more substances such as alcohol, carboxylate and fatty acid which results in the viscosity reduction of heavy oil.

Key words: heavy oil; aquathermolysis; nano-nickel; viscosity reduction

蒸汽吞吐和蒸汽驱是开采稠油常用的方法^[1],而水热裂解催化反应在注入蒸汽的同时,给予油层合适的催化剂及其他助剂,使稠油中的重质组分在水热条件下实现催化裂解,从而使其黏度降低,该技

术关键是水热催化裂解降黏剂的选择。近年来,Hyne 等^[2-10]选择金属离子如镍、铝、铜、锌、锰和铁等过渡金属离子对加拿大和委内瑞拉稠油进行裂解反应;范洪富等^[11-15]选择过渡金属盐、过渡金属盐

收稿日期:2010-09-25

基金项目:中国石油化工集团公司先导性科技项目(P08057);中国石油大学(华东)研究生创新基金项目

作者简介:吴川(1983-),男(汉族),湖北仙桃人,博士研究生,研究方向为提高采收率与采油化学。

络合物、过渡金属盐胶体分散体系、离子液体等作为催化剂,对辽河油田及胜利油田稠油进行水热催化裂解实验;Chen 等^[16-17]合成芳基双席夫碱、杂多酸盐、过渡金属环烷酸盐、金属螯合物等作为催化剂,对河南油田、胜利油田、新疆油田稠油进行水热裂解实验,在分子水平上对催化裂解的机制及反应动力学进行了深入研究;樊泽霞等^[18-19]研究表明,水溶性与油溶性分散型催化剂可促进原油的水热裂解反应;闻守斌等^[20-23]选择硅钨酸、固体酸对稠油进行室内研究,取得了一定效果。前人研究表明^[24],利用微乳液法合成的纳米镍颗粒悬浮在体系中,易携带注入地层,且进入地层后易与稠油混合接触,同时镍催化剂对有机反应有良好的催化活性,而且镍又是典型的加氢催化剂,有可能使水中氢转移到超稠油中^[25]。由此,笔者选择微乳液法合成纳米镍催化降黏剂^[26-27],在相对较低的温度(200 ℃)下考察其对胜利超稠油的水热裂解降黏的作用。

1 实 验

1.1 仪器与试剂

主要仪器包括 500 mL FYXD05 20/350 永磁旋转搅拌高压釜(大连通产高压釜容器制造有限公司生产)、美国 Briekfield DV-Ⅲ型可编程控制式黏度计、SYD-260 石油产品水分试验器(上海昌吉地质仪器有限公司生产)、日本 JEM 2100 透射电镜、德国 Knauer K-700 相对分子质量测定仪和美国 Agilent 6890N 气相色谱仪、德国 Elementar Vario EL III 元素分析仪、美国 Nicolet 5700 FT-IR 红外光谱仪。

主要试剂有:正庚烷、石油醚、甲苯、无水乙醇、二甲苯、氢氧化钠、正丁醇、硼氢化钠,均为分析试剂;氯化镍、水合肼,均为化学试剂;磺酸(工业级);层析用硅胶、氧化铝;胜利油田单 56-13-19 油井超稠油样品;单 56-13-19 油井现场地层水,属硫酸钠水型,总矿化度为 7.275 31 g/L,含钠与钾共 2.255 12 g/L、钙 0.275 89 g/L、镁 0.091 98 g/L。

1.2 催化降黏剂的制备

将纯化后的工业磺酸加入到三颈瓶中,通入高纯氮气,在 70 ℃水浴下搅拌加热,缓慢滴加氢氧化钠溶液,调节 pH 值约为 8,反应 35 min;然后缓慢滴加正丁醇溶液,恒温反应 30 min;缓慢滴加溶剂溶液,恒温反应 45 min;将还原剂慢慢加到上述溶液中,反应 10 min;最后将氯化镍的溶液缓缓地滴加到三颈瓶中,恒温反应 4~5 h,即得用于稠油热采的纳

米镍水热裂解催化降黏剂。

1.3 稠油基本性质

在 50 ℃、SC4-29 型号转子、转速 8 r/min、力矩约 50% 条件下测量,原油黏度为 61.5 Pa·s,按 GB260-77 石油产品水分测定法测定,含水率为 39.06%,按照 SY/T 5119-2008 岩石中可溶有机物及原油族组成分析测定,单 56-13-19 超稠油含饱和烃 20.46%,芳香烃 29.54%,胶质 34.85%,沥青质 15.15%。

2 结果分析

将稠油与地层水按一定质量比加入反应釜中,加入催化剂,初始压力 3 MPa。反应一段时间后停止,冷却到 50 ℃,取出油样,测量油样脱水后 50 ℃时的黏度。反应前后的稠油黏度差与反应前稠油黏度的比值即为稠油降黏率。

通过大量的正交实验及单因子实验,得到较优的工艺条件,即:温度为 200 ℃,原油 50 g,油水质量比为 7:3,催化剂用量为 0.5%。单 56-13-19 超稠油黏度由原来 61.5 Pa·s 降低到 5.93 Pa·s,降黏率达 90.36%。

2.1 催化降黏剂的表征

图 1 为纳米镍透射电镜图及纳米镍晶格透射电镜图。由图 1 可得,合成纳米镍颗粒的平均尺寸为 4.2 nm,晶间距为 0.23 nm,晶面为 010,由此证实合成的催化剂属于纳米镍颗粒。

2.2 稠油黏度及族组分变化

单 56-13-19 稠油反应前后族组成见表 1。由表 1 可知:无催化剂参与,稠油在高温水作用下发生了裂解反应,沥青质胶质的含量降低,饱和烃与芳烃的含量增加,降黏率达 33.96%;加入纳米镍催化降黏剂后,稠油在催化降黏剂与高温水的作用下,裂解反应程度加大,胶质及沥青质含量进一步减少,降黏率达 90.36%。说明纳米镍参与稠油水热裂解反应,促进反应的进行,使稠油的重质组分向轻质组分转化,稠油的黏度也大幅度降低。

表 1 单 56-13-19 稠油反应前后族组成
Table 1 SARA composition of Shan56-13-19 before and after reaction

稠油类型	before and after reaction				/%
	沥青质	胶质	芳香烃	饱和烃	
原油	15.15	34.85	29.54	20.46	—
无催化剂反应后	13.91	30.97	30.71	24.41	33.96
催化剂反应后	9.89	28.37	34.57	27.19	90.36

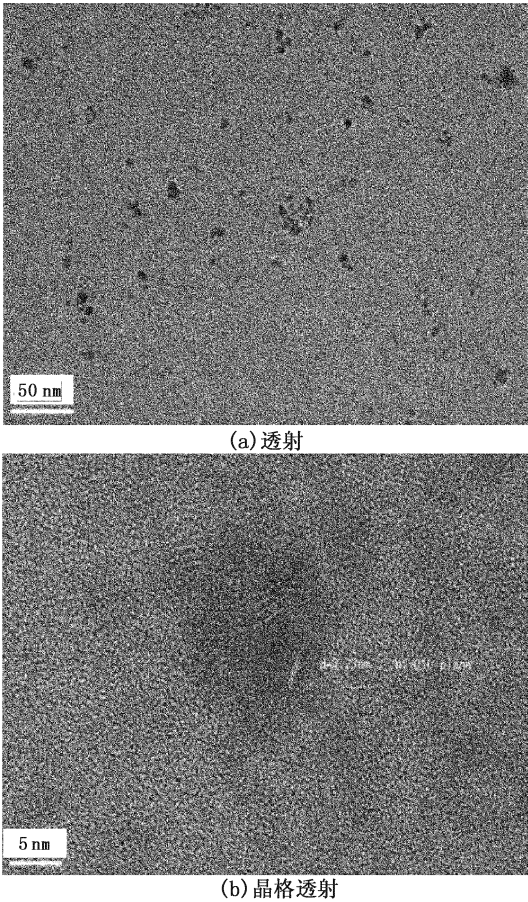


图 1 纳米镍透射和晶格透射电镜图

Fig.1 TEM and HRTEM images of Ni

2.3 稠油全烃气相色谱分析

由图 2 可知:无催化剂的作用下,原油经过高温水的作用后,发生了系列反应,小于 C_{10} 烃的种类增多,含量由 0 增加到 3.73%,大于 C_{25} 烃含量也增加,由 20.7% 增加到 50.6%,说明发生部分水热裂解的同时发生了聚合反应;加入纳米镍催化降黏剂反应后,小于 C_{10} 烃的含量增加较大,由 3.73% 增加到 30.72%,大于 C_{25} 烃的含量由 50.6% 减小到 36.3%,说明纳米镍催化降黏剂加速水热裂解反应的同时抑制了聚合反应。

2.4 稠油相对分子质量分析

单 56-13-19 稠油反应前后相对分子质量的变化见表 2。由表 2 可知:稠油在无催化剂的作用下,沥青质平均相对分子质量增加,胶质的平均相对分子质量变化不大,稠油整体相对分子质量下降,说明稠油在发生水热裂解反应的同时部分沥青质也发生聚合反应;加入纳米镍催化降黏剂反应后,沥青质的平均相对分子质量降低 28.06%,稠油整体的平均相对分子质量降低 22.33%,沥青质的裂解对稠油黏度及其平均相对分子质量的下降起到了非常重要

的作用。

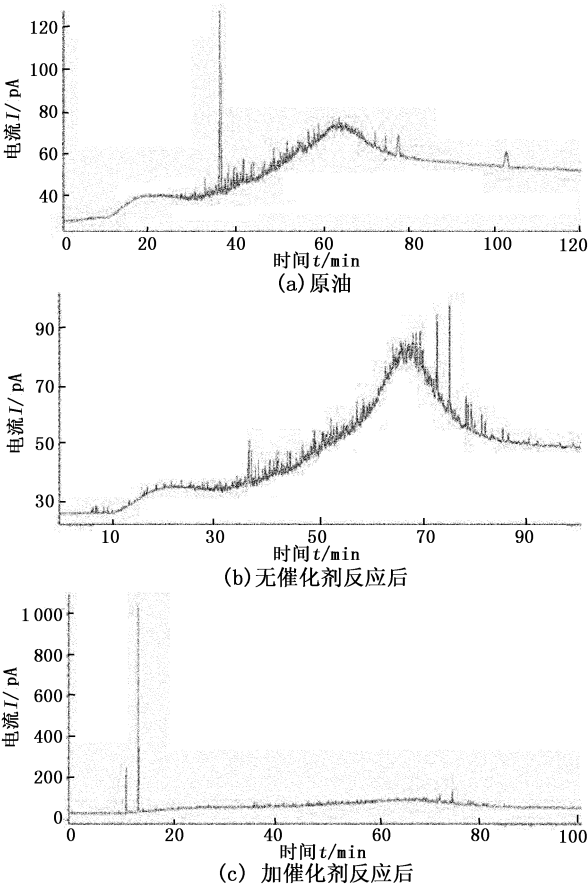


图 2 单 56-13-19 稠油全烃气相色谱图

Fig.2 GC spectrum of hydrocarbon of Shan 56-13-19

表 2 单 56-13-19 稠油反应前后的相对分子质量

Table 2 Average molecular weight of Shan56-13-19

before and after reaction

稠油类型	原油	饱和烃	芳烃	胶质	沥青质
单 56-13-19	1303	426	625	1 540	3 322
未加催化剂反应后	1206	398	601	1 524	4 023
催化剂反应后	1012	395	589	1 484	2 390

2.5 稠油元素分析

单 56-13-19 稠油反应前后元素分析结果见表 3。由表 3 可知:加入纳米镍催化降黏剂反应后,稠油及其重质组分沥青质及胶质的氢碳原子比(n_H/n_C)均增加,说明纳米镍催化降黏剂与高温水协同作用与稠油发生了系列加氢反应,大量的氢转移到稠油组分里;反应后硫含量降低,氮含量略减小,氧含量大大增加,特别是稠油及其沥青质中氧含量增加的幅度较大。通过对反应前后稠油芳香烃组分红外光谱的分析可知,催化剂促进了高温水参与反应,产生了具有表面活性的醇类、酚类和羧酸类等物质,导致反应后稠油含氧量增加,促进了稠油黏度降低,稠油及其重质组分的氢碳原子比增加,稠油的品质

得到一定程度的改善。

表 3 单 56-13-19 稠油反应前后元素分析
Table 3 Elemental analysis of Shan56-13-19 before and after reaction

样品	$w_C/\%$	$w_H/\%$	$w_S/\%$	$w_N/\%$	$w_O/\%$	n_H/n_C
稠油	78.37	10.88	1.39	0.86	8.50	1.666
催化剂反应后稠油	68.43	11.91	0.37	0.79	18.50	2.089
稠油胶质	84.57	10.00	1.82	1.67	1.94	1.419
催化剂反应后稠油胶质	84.80	10.89	0.76	1.72	1.83	1.541
稠油沥青质	84.57	8.78	2.43	2.06	2.16	1.246
催化剂反应后稠油沥青质	83.03	9.29	1.26	2.06	4.36	1.338

2.6 稠油族组成结构变化

催化水热裂解反应前后稠油中分离出的胶质和沥青质的红外光谱见图 3。由图 3 可以看出:反应后沥青质 3 444. 24 cm⁻¹ 处的峰消失,说明发生了脱氮反应;反应后 1 607. 30 cm⁻¹ s 处的峰消失,说明不饱和共轭的结构减弱,发生了加氢反应;反

应后 1 723. 94 cm⁻¹ 处的峰产生,说明发生了加氢脱硫反应;反应后胶质 1 455. 96 cm⁻¹ 处的峰减弱,说明有 C = N 键、S = O 键断裂,由不饱和转化为饱和,发生了加氢反应;反应后 2 923. 34, 2 855. 85, 1 373. 90 cm⁻¹ 处的峰减弱,说明发生环烷烃桥键及烷烃支链的断裂反应。

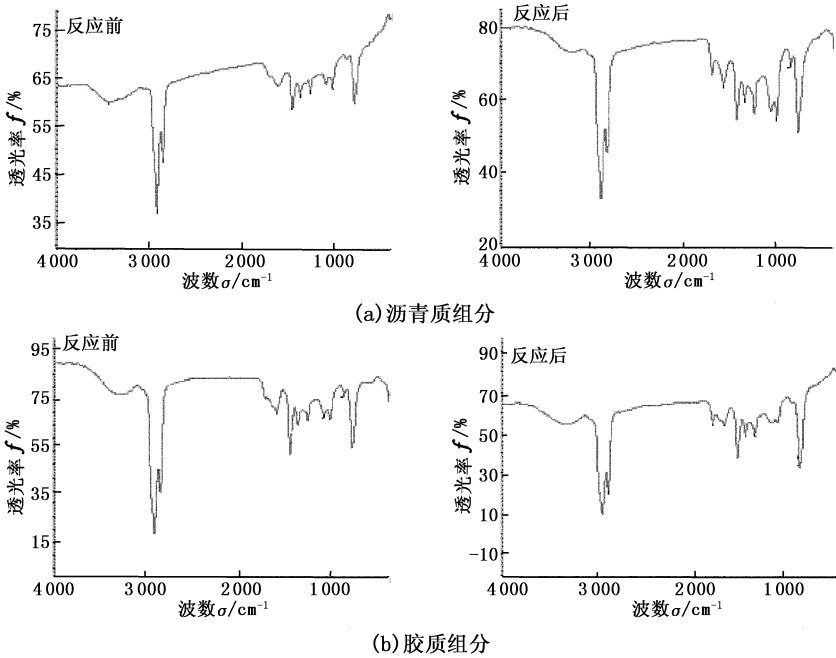


图 3 稠油沥青质和胶质组分的红外光谱图
Fig. 3 IR spectrums of asphaltene and resin

3 结 论

(1) 利用微乳液法合成用于稠油水热裂解纳米镍催化降黏剂, 纳米镍颗粒的平均尺寸为 4. 2 nm, 晶间距为 0. 23 nm。纳米镍催化降黏剂对胜利超稠油有较好的催化降黏效果, 当温度为 200 ℃, 原油 50 g, 油水质量比为 7 : 3, 催化剂用量为 0. 5% 时, 单 56-13-19 超稠油黏度由原来 61. 5 Pa · s 降低到 5. 93 Pa · s, 降黏率达 90. 36%。

(2) 稠油在高温水蒸汽的作用下, 同时发生聚

合反应及裂解反应, 导致沥青质相对分子质量升高。加入纳米镍催化降黏剂, 有效抑制了聚合反应, 同时促进了水热裂解反应, 水热裂解催化反应后稠油沥青质的平均相对分子质量降低 28. 06%, 稠油整体的平均相对分子质量降低 22. 33%。沥青质的裂解对稠油黏度及其平均相对分子质量的下降起到了非常重要的作用。

(3) 纳米镍催化降黏剂协同作用高温水与稠油发生反应, 产生具有表面活性的醇类、酚类、羧酸类等物质, 导致反应后稠油含氧量增加, 促进了稠油黏

度的降低,稠油及其重质组分的氢碳原子比增加,稠油品质得到一定程度的改善。

参考文献:

- [1] 赵福麟. 油田化学[M]. 东营:石油大学出版社,2003:175-176.
- [2] HYNE J B, GREIDANUS J W, TYRER J D, et al. Aquathermolysis of heavy oil [C]//Proceedings of the 2nd international conference on heavy crude and tar sands, Caracas, Venezuela, c1982:25-30.
- [3] CLARK P D, HYNE J B, TYRER J D. Chemistry of organosulfur compound type occurring in heavy oil sands (3): reaction of thiophene and tetrahydro-thiophene with vanadyl and nickel salts[J]. Fuel, 1984,63(7):1649-1655.
- [4] MONIN J C, AUDLBERT A. Thermal crackling of heavy-oil mineral matrix system[J]. SPE Reservoir Engineering, 1988,3(4):1243-1250.
- [5] RIVAS O R, CAMPOS R E, BORGES L G, et al. Experimental evaluation of transition metals salt solutions as additives in steam recovery processes [R]. SPE 18076, 1988.
- [6] CLOUGHT J. Process for recovering hydrocarbon: US, 4846274 [P]. 1989-07-11.
- [7] CLARK P D, CLARKE R A, HYNE J B, et al. Studies on the effect of metal species on oil sands undergoing steam treatments[J]. AOSTRA J Res, 1990,6(1):53-64.
- [8] CLARK P D, KIRK M J. Studies on the upgrading of bituminous oils with water and transition metal catalysts [J]. Energy Fuels, 1994,8(2):380-387.
- [9] RICHARD P D, WILLIAM C M, MURRAY R G. Thermal cracking of Athabasca bitumen: influence of steam on reaction chemistry [J]. Energy & Fuels, 2000,14(2):671-676.
- [10] BRUCE P P, ALFRED G C. Iron-based ionic liquid catalysts for hydro-processing carbonaceous feeds: UP, 6139723 [P]. 1999-01-28.
- [11] 范洪富,刘永建,赵晓非. 稠油在水蒸汽作用下组成变化研究[J]. 燃料化学学报, 2001,29(3):269-272.
FAN Hong-fu, LIU Yong-jian, ZHAO Xiao-fei. Study on composition changes of heavy oils under steam treatment[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001,29(3):269-272.
- [12] 范洪富,刘永建,赵晓非. 井下水热催化降黏开采稠油新技术研究[J]. 油田化学,2001,18(1):13-16.
FAN Hong-fu, LIU Yong-jian, ZHAO Xiao-fei. A study on heavy oil recovery by in-situ catalytic aquathermal
- carciking[J]. Oilfield Chemistry, 2001,18(1):13-16.
- [13] 范洪富,刘永建,赵晓非,等. 国内首例井下水热裂解催化降黏开采稠油现场实验[J]. 石油钻采工艺, 2001,23(3):42-44.
FAN Hong-fu, LIU Yong-jian, ZHAO Xiao-fei, et al. First field experimental of recovery heavy oil using down-hole catalytic method in China[J]. Oil Drilling and Production Technology, 2001,26(3):42-44.
- [14] WEN Shou-bin, ZHAO Yu-jian, LIU Yong-jian, et al. A study on catalytic aquathermolysis of heavy crude oil during steam stimulation[R]. SPE 106180, 2007.
- [15] 范洪富,李忠宝,梁涛,等. 离子液体催化改质稠油实验研究[J]. 燃料化学学报,2007,35(1):32-35.
FAN Hong-fu, LI Zhong-bao, LIANG Tao, et al. Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007,35(1):32-35.
- [16] CHEN Yan-ling, WANG Yuan-qing, WU Chuan, et al. Laboratory experiments and field tests of an amphiphilic metallic chelate for catalytic aquathermolysis of heavy oil [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(3):1501-1508.
- [17] CHEN Yan-ling, WANG Yuan-qing, LU Jiang-yi, et al. The viscosity reduction of nano-keggin- $K_3PMo_{12}O_{40}$ in catalytic aquathermolysis of heavy oil [J]. Fuel, 2009,88(8):1426-1434.
- [18] 樊泽霞,赵福麟,王杰祥,等. 超稠油供氢水热裂解改质降黏研究[J]. 燃料化学学报,2006,34(3):315-318.
FAN Ze-xia, ZHAO Fu-lin, WANG Jie-xiang, et al. Upgrading and viscosity reduction of super heavy oil by aquathermolysis with hydrogen donor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006,34(3):315-318.
- [19] 宋向华,蒲春生,刘洋,等. 井下乳化/水热催化裂解复合降黏开采稠油技术研究[J]. 油田化学,2006,23(2):153-157.
SONG Xiang-hua, PU Chun-sheng, LIU Yang, et al. A study on heavy oil recovery by in-situ emulsification/catalytic aquathermolysis[J]. Oilfield Chemistry, 2006,23(2):153-157.
- [20] 闻守斌,刘永建,宋玉旺,等. 硅钨酸对胜利油田超稠油的催化降黏作用[J]. 大庆石油学院学报,2004,28(1):25-27.
WEN Shou-bin, LIU Yong-jian, SONG Yu-wang, et al. Effect of silicotungstic acid on catalytic visbreaking of extra heavy oil from Shengli oilfield [J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2004,28(1):25-27.