石油 化 工 PETROCHEM ICAL TECHNOLOGY

2007年第 36卷第 3期

· 237 ·

N_1^{2+} 和 Sn^{2+} 改性的 SO_4^{2-} / ZrO_2 固体超强酸催化剂对稠油的降黏性能

景 萍¹,李清彪¹,韩 梅¹,孙道华¹,贾立山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] 稠油黏度高的特性使其开采难度较大。为降低胜利油田稠油的黏度,制备了金属离子 $(N_1^2+n_1 Sn_2^2+)$ 改性的 SO_4^{2-}/Z_1O_2 固体超强酸催化剂,考察了这两种催化剂对稠油的降黏性能。实验结果表明, $N_1^2+n_1 Sn_2^2+$ 改性的 SO_4^{2-}/Z_1O_2 固体超强酸催化剂能在较低的温度下催化稠油降黏,在反应温度 240 、压力 3~4M Pa、反应时间 24 h、稠油与催化剂质量比 100 0.05的条件下,稠油的黏度由 0.319 Pa·s分别降至 0.135 Pa·s和 0.163 Pa·s,降黏率达 57.7%和 48.9%。反应后,稠油中的饱和烃含量增加,芳烃、胶质和沥青质含量减少,杂原子 S和 N的含量降低。同时发现,水的存在对稠油降黏不利。

[关键词] 稠油;降黏;镍;锡;固体超强酸;催化

[文章编号] 1000 - 8144(2007)03 - 0237 - 05

[中图分类号] TE 624. 41

「文献标识码] A

Effect of $N_1^{2^+}$ and $S_1^{2^+}$ Modified $S_2^{2^-}$ / Z_1O_2 Solid Super - Acid Catalysts on Visbreaking of Heavy Petroleum O il

Jing Ping¹, Li Qingbiao¹, Han Mei¹, Sun Daohua¹, Jia Lishan¹, 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 Fujian 361005, China; 2 Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

[Abstract] SO_4^{2-}/ZIO_2 solid super - acid catalysts (SZ) separately doped with N i^{2+} and Sn^{2+} (N i^{2+}/ZIO_2) were prepared for catalytic visbreaking of heavy petroleum oil from Shengli oil field. The visbreaking reactions were carried out under conditions of 240 \cdot , 3 - 4 M Pa, mass ratio of heavy petroleum oil to catalyst 100 \cdot 0 05 and reaction time 24 h. The effect of water content on viscosity change of heavy petroleum oil was also investigated. Both the catalysts can promote them olysis of heavy petroleum oil, and make the viscosity dropping from 0.319 Pa · s to 0.135 Pa · s (N i^{2+}/ZIO_2) and 0.163 Pa · s (Sn i^{2+}/ZIO_2), respectively. The visbreaking rates are 57.7% and 48.9% correspondingly. After reactions, content of saturated hydrocarbons increases and contents of aromatics, resin and asphaltene decrease. At the same time, sulfur and nitrogen contents in heavy petroleum oil also reduce. The presence of water is disadvantageous to visbreaking of heavy petroleum oil

[Keywords] heavy petroleum oil, visbreaking; nickel, tin; solid super - acid; catalysis

中国稠油储量丰富,但稠油黏度高、流动性差的特性给开采带来很大困难。稠油井下化学改质^[1]可从源头上解决这一问题。井下加氢改质的催化剂主要是传统的 N i - M o催化剂,但该催化剂所需反应温度高,仅对处理水包油乳状液有效,且活性不高^[2,3]。井下水热裂解技术采用的催化剂主要集中于液相催化剂,如将可溶性金属 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, A l盐随同水蒸气注入油

藏,可大幅度降低原油的黏度^[4]。范洪富等^[5-8]采 用过渡金属盐为催化剂,在注水蒸气开采的典型温 度(240)下对辽河油田稠油进行了水热裂解反

[收稿日期] 2006 - 10 - 23; [修改稿日期] 2006 - 12 - 21。

[作者简介] 景萍 (1979—), 女, 贵州省都匀市人, 硕士生, 电话 0592 - 2183088, 电邮 jpxmu@163. com。联系人: 李清彪, 电话 0592 - 2183751, 电邮 kelqb@xmu edu cn。

[基金项目] 国家 "973"计划项目 (2004CB 217805)。

应,降黏率最大达 90%以上。虽然液相催化剂的研究取得了重大的进展,但若能找到适合稠油井下改质的固相催化剂并辅以相应技术,就可将油层作为反应釜进行稠油就地改质,节省大量地表处理费用,与采用液相催化剂相比,可大幅度降低成本。根据石油催化裂解反应的酸催化机理,增加催化剂的酸性,裂解反应温度会相应降低。 SO_4^2/ZIO_2 固体超强酸催化剂的酸强度高,能在较低温度下裂解烃类,并且制备容易,无需负载,可直接放入液相反应体系中,有望在井下催化改质稠油技术中得到应用。

本工作制备了金属离子 $(N_1^2 + n_3^2 + N_4^2)$ 改性的 SO_4^2 / ZO_2 固体超强酸催化剂,并考察了该催化剂 对稠油的降黏性能。

1 实验部分

1.1 原料

实验所用油样取自胜利油田,其黏度、元素组成和族组成 (SARA)见表 1。从表 1可看出,该油样属稠油中黏度偏低的一类,沥青质含量较低,主要的重组分为胶质。此外,我国大部分稠油的 S质量分数在 0.5%以下,而该油样中 S含量偏高。

表 1 稠油的黏度、元素组成及 SARA

Table 1 Viscosity, element composition and SARA of heavy petroleum oil

V iscosity (50) /	w (Element), %			w (SARA), %				
(Pa·s)	С	Н	S	N	Saturated hydrocarbon	A rom atics	Resin	A sphaltene
0. 316	86. 66	11. 74	1. 84	0. 93	44. 06	30. 65	23. 30	1. 99

SARA: saturated hydrocarbon, aromatics, resin and asphaltene

12 主要试剂和仪器

 $Z_{1}OCl_{2} \cdot 8H_{2}O$ 、硫酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氨水:分析纯,上海振兴化工二厂; $N_{1}(NO_{3})_{2} \cdot 6H_{2}O$:分析纯,上海试剂四厂。高压反应 釜: $GSH \cdot 0$ 5L型,威海化工器械有限公司;数显黏度计: $NDJ \cdot 9S$ 型,上海精密科学仪器有限公司。

13 催化剂的制备

将 $Z_{1}OC_{1} \cdot 8H_{2}O$ 溶于水和乙醇的混合液中,混合均匀后,用质量分数 $25\% \sim 28\%$ 的氨水调节 pH 为 9,室温陈化,然后抽滤并烘干,烘干后的固体用研钵研磨过筛,得到 $100 \sim 120$ 目的 $Z_{1}COH_{1}$ 细粉。分别将一定量的 N_{1}^{2+} 盐和 S_{1}^{2+} 盐溶于 0.5 mol/L的 $H_{2}SO_{4}$ 溶液中形成混合液,然后按 1~g $Z_{1}COH_{1}$ 细粉加入 15~mL 混合液的比例将所制备的 $Z_{1}COH_{1}$ 细粉浸渍于上述两种混合液中,浸渍一定时间后过滤烘干,再放入马弗炉中于 550~ 下焙烧 4~h,即得负载 N_{1}^{2+} 和 S_{1}^{2+} 的 SO_{4}^{2-} / $Z_{1}O_{2}$ 固体超强酸催化剂,分别记为 N_{1}^{2+} / SZ_{1} 和 S_{1}^{2+} / SZ_{1} 催化剂 S_{1}^{1} 。

1.4 催化剂的表征

采用荷兰 PAN alytical B V 公司 X Pert Pro型 X 射线衍射 (XRD)仪分析催化剂的晶型, Cu K 射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA。采用美国 N icolet 公司 A dvatar 660型红外 (IR)扫描仪分析催化剂的酸性,分辨率为 4 cm⁻¹,并用 OMN IC V ersion 4. 1软

件采集和处理数据。

15 稠油降黏实验

称取稠油 100 g、催化剂 0.05 g加入高压反应 釜,通 N_2 吹扫,密封后在 240 下反应 24 h,维持反应压力为 $3 \sim 4 \text{ M Pa}$ 。待反应釜冷却后取出油样,测量油样的黏度 (50),并按式 (1)计算降黏率 (X):

$$X = (\mu_0 - \mu) / \mu_0 \times 100\%$$
 (1)

式中, μ_0 为反应前油样的黏度 (50), $Pa \cdot s$, μ 为 反应后油样的黏度 (50), $Pa \cdot s$,

1.6 反应生成气的分析

反应生成气采用上海海欣色谱仪器有限公司 GC950型气相色谱仪 (TCD和 FD 检测)和 GC920 型气相色谱仪 (FPD 检测)进行分析。操作条件: (1) TCD,载气 H_2 ,柱温 393 K,进样量 $1 \, \text{mL}$; (2) FD,载气 N_2 ,柱温 393 K,进样量 $1 \, \text{mL}$; (3) FPD,载气 N_2 ,柱温 353 K,进样量 $1 \, \text{mL}$;

1 7 稠油的 SARA 和元素组成分析

采用氧化铝吸附色谱法对油样进行 SARA 分析 [10]。该方法所用的抽提装置和柱层析装置均参照文献 [10]自制。首先,将油样用正庚烷 (1 g油样加入 30 mL 正庚烷)沉淀出正庚烷沥青质,然后用含水 (质量分数 1%)的中性 - A ½O3 为吸附剂,以石油醚、苯、苯 - 乙醇 (体积比为 1)为溶剂顺次洗脱出饱和烃、芳烃和胶质。

采用德国 Vario公司 EL 型元素分析仪分析 稠油的元素组成,每次取油样 1.5~3.0mg。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1为 $N_1^{2^+}$ /SZ和 $S_1^{2^+}$ /SZ催化剂的 XRD 谱图。由图 1可知,两种催化剂均在 2 = 30. 2, 50. 3, 59. 8 处出现 Z_1O_2 的衍射峰,说明其中的 Z_1O_2 为四方型 $^{(11)}$ 。 $SO_4^{2^+}$ 的负载及 $N_1^{2^+}$ 和 $S_1^{2^+}$ 金属离子的掺杂延迟了 Z_1O_2 晶型由四方型向单斜型的转变。 XRD 谱图上未出现 Z_1C_1 品相和掺杂金属盐晶相的衍射峰,亦未发现掺杂金属氧化物的衍射峰,说明掺杂金属氧化物处于高度分散的状态。

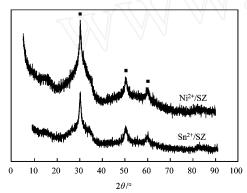


图 1 $N \hat{i}^2$ /SZ和 Sn^2 + /SZ催化剂的 XRD 谱图 Fig 1 XRD spectra of $N \hat{i}^2$ + /SZ and Sn^2 + /SZ catalysts $N \hat{i}^2$ + /SZ, Sn^2 + /SZ: $N \hat{i}^2$ + or Sn^2 + doped SO_4^2 - /Z O_2 solid super - acid catalysts ZO_2

图 2为 N_1^{2+}/SZ 和 S_1^{2+}/SZ 催化剂的 IR 谱图。据文献 [12]报道, SO_4^{2-}/Z_1O_2 固体超强酸的红外特征吸收峰有 3个,分别出现在 1 040~1 080, 1 130~1 150,1 200~1 280 cm $^{-1}$ 处。由图 2可知,两种催化剂在这 3个波数范围内均出现吸收峰,说明均存在 SO_4^{2-}/Z_1O_2 固体超强酸位。

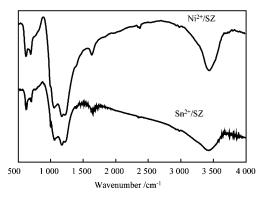


图 2 Ni²⁺/SZ和 Sn²⁺/SZ催化剂的 R谱图 Fig 2 R spectra of Ni²⁺/SZ and Sn²⁺/SZ catalysts

2 2 催化剂降黏性能的评价

在不加催化剂和加入 N 12+ /SZ和 Sn2+ /SZ催

化剂的条件下,反应前后稠油黏度的变化见表 2。由表 2可看出,在不加催化剂的条件下,反应后稠油的黏度有所降低,但降黏率不大;用本实验制备的两种催化剂在较低的温度 (240) 下均能催化稠油裂解,使降黏率大幅度提高,其中 $N \hat{I}^+/SZ$ 催化剂的降黏率最大,降黏性能最好。

表 2 反应前后稠油的黏度变化

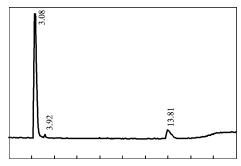
Table 2 Viscosity change of heavy petroleum oils before and after reaction

1 7 51	V iscosity		
Catalysts	B efore	After	V isbreaking
	reaction	reaction	
W ithout catalyst	0. 319	0. 203	36. 4
$S n^{2+} / S Z$	0. 319	0. 163	48. 9
$N i^{2+} /SZ$	0. 319	0. 135	57. 7

Reaction conditions: 240 , $3-4\,M\,Pa$, $24\,h$, heavy petroleum oil $100\,g$, catalyst $0.05\,g$, w ithout water

2 3 反应生成气的分析结果

稠油经 N_1^{2+}/SZ 催化剂降黏所生成气体的气相色谱图见图 3、图 4 (TCD 检测只出现了 N_2 的色谱峰,图略)。



1.02 2.85 4.68 6.51 8.34 10.17 12.00 13.84 15.67 17.50 19.33 Residence time/min

图 3 FPD 检测出的生成气气相色谱图

Fig. 3 Gas chrom atogram of gases produced by visbreaking, $\mbox{determ ined by FPD}.$

Reaction conditions referred to Table 2, Ni2+/SZ catalyst

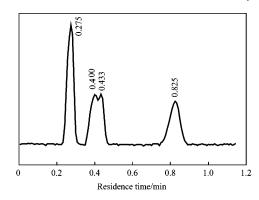


图 4 FID 检测出的生成气气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of gas produced by visbreaking, determined by FID.

Reaction conditions refer to Table 2, $N\,i^{2\,+}/SZ$ catalyst

气相色谱分析结果表明,反应生成气中大部分为 H₂S 气体,此外还有微量的 COS, CS₂, CH₄, C₃H₈气体。根据化学键理论可知,在 C—O 键 (键能 360 kJ/mol)、C—S 键 (键能 272 kJ/mol)和 S—H键 (键能 368 kJ/mol)中, C—S 键的键能最小。同时, S 的电负性大于 C, 故在有机硫化合物中, S 带负电而 C 带正电, 所以与催化剂结合的水分子中的 H⁺进攻 S, 而 OH 进攻 C, 使电子云发生偏移,造成了 C—S 键能的进一步降低。因此,在反应过程中, 稠油中有机硫化物的 C—S 键断裂,从而使沥青质的含量降低、稠油的相对分子质量减小,因此稠油的黏度降低 [13]。此外,生成气中含微量的 COS, CS₂, CH₄, C₃H₈ 气体,也表明稠油发生了裂解。

2 4 稠油的 SARA 变化

反应前后稠油的 SARA 变化见表 3。从表 3可看出,稠油经降黏后,饱和烃含量增加,芳烃、胶质和沥青质含量减少,说明稠油中的重组分发生了裂解,使其黏度降低[5~8]。

表 3 反应前后稠油的 SARA 变化
Table 3 SARA change of heavy petroleum
oils before and after reaction

	w (SARA), %			
Composition		After reaction		
Composition	Before reaction	Sn^{2+}/SZ	N i ^{2 +} /SZ	
		catalyst	catalyst	
Saturated hydrocarbon	44. 06	54. 59	63. 43	
A rom atics	30. 65	23. 99	22. 65	
Resin	23. 30	19. 51	13. 83	
Asphaltene	1. 99	1. 91	0. 09	

Reaction conditions referred to Table 2

2 5 稠油的元素组成变化

反应前后稠油元素组成的变化见表 4。从表 4 可看出,反应后,稠油中的杂原子 S 和 N 的含量降低。根据氢键形成的化学理论可知,氢易与电负性大、原子半径小且具有孤对电子的元素形成氢键。这样的元素中以 F, O, N, S 与氢形成的氢键更为突出。反应后,稠油中的 S 和 N 含量减少,因此有可能减小原来存在于稠油中的氢键力,因此降低了稠油的黏度 $^{[13]}$ 。

2 6 水对稠油降黏的影响

由于水对稠油热裂解和催化裂解都有重要影响,因此考察了在反应物系中加入不同量的水对稠油降黏率的影响,实验结果见图 5。

表 4 反应前后稠油的元素组成变化

Table 4 Elemental composition of heavy petroleum oils before and after reaction

	w	w(SARA), %			
Elem en t	_	After reaction			
Elanent	B efore reaction	Sn ²⁺ /SZ	N i ^{2 +} /SZ		
		catalyst	catalyst		
C	86. 66	89. 92	87. 27		
Н	11. 74	11. 73	11. 71		
S	1. 84	1. 82	1. 71		
N	0. 93	0. 93	0. 85		

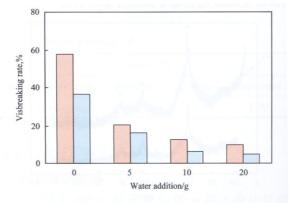


图 5 水加入量对稠油降黏率的影响
Fig. 5 Effects of water addition on visbreaking rate of heavy petroleum oil.

Reaction conditions: 240 °C, 5-7 MPa,24 h, heavy petroleum oil 100 g, Ni²⁺/SZ catalyst 0.05 g.

With catalyst; Without catalyst

由图 5可见,无论是否加入催化剂,随水加入量的增加,稠油的降黏率都减小。这是由于本实验所用油样中重组分含量相对较低、S含量相对较高,在水加入量为 0时,油样中热稳定性差的含硫化合物和二硫醚等在 90~200 发生分解生成 H₂S和低分子硫醇^[14],使油样的黏度降低,这也可由反应后油样散发出的恶臭气味得以证实。但随水加入量的增加,这部分反应在一定程度上被抑制了,导致稠油的降黏率降低。此外,水对稠油降黏有不利影响,可能是由于在水蒸气存在的情况下,SO²4 /Z_IO₂ 固体超强酸表面的 SO²4 部分流失^[15]。但相对于无催化剂的情况,水加入量不同时,加入催化剂均能提高稠油的降黏率。

3 结论

(1)金属离子 $(N_1^2 + N_2^2 + N_3^2 + N_4^2)$ 为性的 SO_4^2 / Z_1O_2 固体超强酸催化剂能在 240 下催化稠油降黏,反应后稠油中的饱和烃含量增加,芳烃、胶质和沥青质

含量减少,黏度大幅度降低。

- (2) N i^{-1} 改性的 SO_4^{2-1}/Z_1O_2 固体超强酸催化剂对稠油的降黏性能较好,在反应温度 240 、反应压力 $3\sim4$ M Pa、反应时间 24 h、稠油与催化剂质量比 100=0.05 的条件下,降黏率达 57.7%。反应生成气中主要为 H_2 S 气体,此外还含有微量的 COS, CS_2 , CH_4 , C_3 CS_4 CS_5 CS_8 CS_8 C
- (3)反应后稠油中的杂原子 S 和 N 的含量降低,稠油的品质得到改善。
 - (4)水的存在对稠油降黏不利。

参考文献

- 1 宋向华,蒲春生,肖曾利等. 稠油热 化学采油概述. 特种油气藏, 2004, **11**(1):1~4
- 2 Intevep SA (VE). Process for Downhole Upgrading of Extra Heavy C rude O il US Pat Appl, US 5891829. 1999
- 3 Citys Service CO (US). Method of In Situ Hydrogenation of Carbonaceous Material US Pat Appl, US 4501445. 1985
- 4 Intervel SA (VE). In Situ Reduction of Oil Viscosity During Steam Injection Process in EOR. US Pat Appl, US 5209295. 1993
- 5 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

- 6 范洪富,张翼,刘永建. 稠油开采过程中金属盐对稠油粘度及平均分子量的影响. 燃料化学学报, 2003, **31**(5): 429~433
- 7 范洪富,刘永建,赵晓非.井下降粘开采稠油技术研究.石油与天然气化工,2001,30(1):39~40
- 8 Fan Hongfu, Liu Yongjian, Zhao Xiaofei The Study on Composition Changes of Heavy Oils During Steam Stimulation Process Fuel, 2002, 81(8):1733~1738
- 9 高强,沈常美,徐林等. 金属离子改性对纳米 SO₄²⁻/Z₁O₂ 固体超强酸性能的影响. 石油化工, 2005, **34**(8): 719~724
- 10 杨翠定. 石油化工分析方法: RIPP试验方法. 北京:科学出版 社, 1990. 31~33
- 11 Mercera PDL, van Ommen JG, Doesburg EBM, et al Zirconia as a Support for Catalysts: Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air Appl Catal, 1990, 57 (1): 127 ~ 148
- 12 唐新硕,孔方明,张立庆等. SO_4^{2-} M_xO_y 型固体超强酸催化剂研究. 高等学校化学学报, 1986, **7**(2): 161~166
- 13 刘永建,钟立国,范洪富等. 稠油的水热裂解反应及其降粘机理. 大庆石油学院学报,2002, **26**(3):95~98
- 14 徐恩涛. 轻质油料中硫含量影响胶质的主要原因. 企业标准化, 2002, (1): 16~17
- 15 华卫琦,周力,吴肖群等. SO₄² M_nO_m型固体超强酸及其制备技术.石油化工,1997, **26**(8): 553~560

(编辑 安 静)

·技术动态·

全球对反光板聚甲基丙烯酸甲酯的需求增加

石油化学新报(日),2006,(4110):12

2005年全球对液晶电视等所使用的反光板聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)板材的需求增长 100 kt 2006年增长 120~130 kt,预计 2007年将增长 170 kt,并且 2006年中国和韩国对 PMMA的需求占全球总需求的 90%以上。

自从日本和中国台湾把光学相关产品的生产转移到中国大陆后,预计今后对 PMMA的需求将不会有大幅度增长。而韩国和中国大陆在 2007年以后对 PMMA的需求还会大幅增长,特别是中国家电和照明等工业对 PMMA需求的增长占 2006年全球 PMMA 需求增长的 60%以上。预计亚洲对 PMMA 成型材料的需求将由 2005年的 350 kt增加到 2010年的 500 kt。

吉林市建设"玉米 - 乙醇 - 乙烯 项目

吉林市总投资 12 8亿元建设的"玉米-乙醇-乙烯"项目中的酒糟蛋白饲料、蒸馏、发酵、粉碎等 6个主要生产车间的主体已封顶。一期 200 kt/a乙醇生产线将于 2007年 6月投产。该项目建成后,除每年可消耗 600 kt玉米外,还可凭借乙烯产业链推动产业升级。

玉米制乙烯项目的突出特点是利用可再生玉米替代石油原料生产乙烯。吉林市玉米年产量达 18 M t。自从 2002年国家燃料乙醇试点项目落户吉林市后,玉米就成为了工业原料,加上吉林市丰富的水资源、水电和火电资源,为生产乙

烯创造了有利的条件。此外,吉林市化工产业发展完善,人才众多,这也是该项目落户吉林市的重要原因之一。

单苯抽提技术实现工业化

由中国石油华东设计院采用单苯液液抽提技术设计的 克拉玛依石化 50 kt/a 苯抽提装置试车成功。苯纯度达到 99. 99%以上,抽余油中苯质量分数低于 0. 4%,溶剂质量分 数低于 5. ×10⁻⁶,产品质量达到设计要求。

苯抽提装置采用 SU PER - SA EII专利技术,大幅降低了抽余油中的溶剂含量和游离水含量,提高了抽余油的质量,避免了抽余油带水造成的冬季冻凝和管线冻裂。苯抽提装置比常规的环丁砜抽提装置减少了非芳烃水洗水的用量,降低了能耗。由于采用多级专用溶剂过滤再生新技术,使再生塔重沸器的效率和溶剂再生量有较大提高,溶剂损耗及废渣排放也都大幅减少。

韩国 SK集团收购汕头海洋第一聚苯树脂有限公司

韩国 SK集团收购重组汕头海洋第一聚苯树脂有限公司。韩国 SK集团旗下的 SKN 公司是世界大型化工企业之一。汕头海洋第一聚苯树脂有限公司是海洋集团核心企业之一,拥有 150 kt/a聚苯乙烯树脂生产线。此前该公司使用的苯乙烯均由韩国 SK集团提供。双方认为,通过收购重组,将使海洋集团和 SK集团能够在各个层面展开互利互惠合作,达到双赢的目的。