

采用掺稀降粘法探索新疆超稠油的应用

柴 静, 彭雅娟, 洪金庆, 李清彪

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 厦门大学群醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005)

摘 要: 随着中轻质常规油资源的消耗, 如何有效、经济地开采和利用非常规的重质油和沥青资源日益受到了人们的重视。本文首先对新疆超稠油的基本性质进行分析, 然后考察其在 50 ℃和常压的条件下, 甲苯和汽油的掺入对超稠油降粘效果的影响, 综合考虑稀油成本、减粘效果等因素, 选择适当的掺油方式和比例混合掺入甲苯和汽油, 并测试混合油的主要指标, 以探索利用该超稠油制备船用燃料油的可能性。结果表明, 掺入甲苯能够显著降低超稠油的粘度, 而掺入汽油的降粘效果远不及掺入甲苯。在同样的掺稀比例下, 先加甲苯后加汽油的降粘效果更好。通过采用混合掺入稀油(汽油和甲苯)对新疆超稠油进行降粘, 所得混合油可达到 180[#] 和 380[#] 船用燃料油的大部分指标要求, 具有一定的利润空间。

关键字: 超稠油; 粘度; 掺稀油; 船用燃料油; 甲苯

中图分类号: TE626.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-5285(2009)01-0041-05

近年来, 随着世界经济的发展以及能源的日趋紧张, 储量丰富的稠油资源日益受到了人们的重视, 如何有效开采并利用稠油资源成为国内外所关注的问题。我国沥青质、胶质含量较高的稠油产量约占原油总产量的 7%^[1], 这些稠油粘度高、密度大、流动性差, 给其开采和集输带来了很大的困难, 因此降低稠油粘度, 改善稠油流动性, 是解决稠油开采、集输和利用问题的关键^[2]。

稠油是一种由可溶沥青粒子组成的胶体, 沥青粒子相互缠结在由软沥青组成的溶剂中^[3]。因此, 稠油的高粘度主要是由于可溶沥青粒子相互缠结引起的, 要达到降低稠油粘度的目的, 就必须减小可溶沥青粒子相互缠结的程度, 这给降粘带来了一定的困难。目前常见的降粘方法有加热法、掺稀油法、稠油改质降粘法等^[4]。这些方法自身都存在一些问题, 例如加热降粘能耗高, 经济损失大; 稠油改质降粘所需反应条件苛刻, 适用范围较窄。相比其他减粘方法, 掺稀油减粘不仅能降低稠油粘度, 而且能降低稠油密度, 增大油水相对密度差, 更有利于脱水^[5], 该法操作简单, 条件温和, 尤其适合对沥青质含量高导致高粘的稠油进行降粘, 当稀油充足时, 该法具有更好的经济性和适应性。故本文采用掺稀油减粘的物理方法对超稠油进行降粘。

本研究直接采用掺入稀油来降低超稠油粘度, 这一过程利用相似相容^[6]的原理, 通过掺入粘度较小的轻质原油, 使稠油中的胶质和沥青质含量相对降低, 从而

达到降低稠油粘度, 改善其流动性的目的^[7]。但在稠油的处理过程中容易发生沥青质沉积, 这一现象给稠油的加工利用带来了极大危害。沥青质是原油中相对分子质量最大、极性最强的一个组分, 不溶于低相对分子质量正构烷烃(nC_5-C_8), 其自聚的趋势使其区别于稠油中的其他组分。到目前为止, 人们对于沥青质分子及其沉积的机理尚未研究清楚^[8]。

掺稀油降粘技术目前主要应用在稠油的开采方面, 本文则探索了利用新疆超稠油, 直接通过掺稀油的方法制备船用燃料油的可能性。本文在分析新疆超稠油基本物性的基础上, 考察甲苯和汽油的不同加入方式和加入比例对超稠油降粘效果的影响, 并通过检测特定掺稀顺序和掺稀比例所得混合油的主要指标判断利用该超稠油制备船用燃料油的可能性, 以期最终得到能够直接出售的船用燃料油。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

超稠油: 新疆某油田超稠油。

稀油: 甲苯、93[#] 汽油。

1.2 仪器

NDJ-9S 型数显粘度计, 上海精密科学仪器有限公司; DKB-501A 型超级恒温水浴, 上海精宏试验设备有限公司; AB104-N 型电子分析天平, 梅特勒-托利多仪

* 收稿日期: 2008-11-24

器(上海)有限公司;DZF-6020型真空干燥器,DZF-6020型真空干燥器。DGH-9246A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏试验设备有限公司;马弗炉,上海试验电炉厂;SYP1015型石油产品水分试验器,上海石油仪器厂;QHJ756B强力恒速搅拌器,常州市新析仪器厂;CFM-300型落射荧光显微镜,上海长方光学仪器有限公司。

1.3 降粘实验装置图及实验步骤

超稠油的掺稀油降粘装置主要包括:三口烧瓶(250 ml)、直型冷凝管、空心塞、搅拌器、超级恒温水浴。该装置的示意图如图1所示:

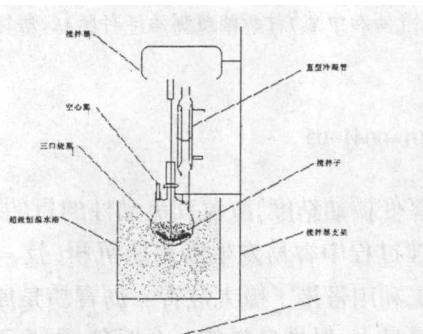


图1 超稠油掺稀油降粘实验装置图

称取一定量固体状油样于三口烧瓶中,将连接搅拌器的搅拌棒放入三口烧瓶正中的一口,然后将密封套插入搅拌棒并与磨口紧密接触,以充分发挥密封作用。三口烧瓶一侧口连接直型冷凝管,用以冷凝挥发的稀油,另一侧口则用空心塞塞住,作为稀油的加料口。实验过程中,固定三口烧瓶使其浸在50℃^[9]的恒温水浴中。开启冷凝水,根据所需的油样与稀油的质量比称取稀油,并将其通过加料口加入到三口烧瓶中,随后立即塞入空心塞,启动搅拌器。搅拌一定时间后,在50℃下用旋转粘度计测量所得混合油粘度。

1.4 稠油基本性质的测定

稠油粘度^[10]、水分含量^[11]、灰分含量^[12]、机械杂质含量^[13]、饱和分,芳香分,沥青质,胶质含量^[14]、闭口闪点^[15]等基本性质采用相应的标准法。

2 结果与讨论

2.1 超稠油的基本性质

本文所研究的超稠油取自新疆某油田,实验测定了其基本性质,结果如表1所示。

由表1可知该超稠油含水量较低,仅为0.229%,而机械杂质含量则较高,达到1.183%。通过观察发现该超稠油油样中含有较小粒的石头及泥土,这是油样

表1 新疆超稠油基本性质

原油	含水量	机械杂质含量	ω (饱和分)	ω (芳香分)	ω (胶质)	ω (沥青质)	粘度(50℃)
新疆某原油	0.229	1.183	34.48	19.02	27.4	19.08	> 100 Pa·s

在开采过程中掺入的杂质,可推测这是造成该超稠油机械杂质含量较高的主要原因。该超稠油在50℃时的粘度超出NDJ-9S型数显粘度计的量程,即在50℃时超稠油的粘度大于100 Pa·s。

原油是各种烃类(饱和烃、芳烃)与非烃类(胶质、沥青质)的混合物,各种组分相对含量不同决定了原油不同的基本性质。稠油中沥青质含量对于其粘度起着重要的作用,当沥青质含量较高时,沥青质粒子之间强烈的相互吸引力使得稠油的粘度急剧增加^[1,16]。表2列出了其他部分原油的基本性质,通过比较,可知本文所研究的超稠油极性4组分分析中沥青质的质量分数高达19.08%,大大高于其他稠油的沥青含量,这导致了该超稠油的高粘特性。

表2 部分稠油的基本性质^[1]

原油	ω (饱和分)	ω (芳香分)	ω (胶质)	ω (沥青质)	粘度(50℃)
	1%	1%	1%	1%	1%
辽河高升稠油	23.3	23.6	48.3	4.8	23.37 Pa·s
辽河辽阳稠油	21.4	22.4	51.8	4.0	20.42 Pa·s
胜利草桥稠油	17.7	23.9	54.5	3.9	64.16 Pa·s

通过检测发现该超稠油所含的主要金属元素为:Al、Si、K、Ca、V、Fe。根据原油组成对其粘度影响的灰色关联分析研究^[17]发现V对超稠油的粘度也有着重要的影响。金属杂原子与沥青质与胶质缔合是影响稠油粘度的主要内在因素。降低原油中金属杂原子及其赖以存在的沥青质与胶质的含量,将有效降低稠油粘度。

2.2 甲苯和汽油单独掺入对超稠油降粘的影响

2.2.1 甲苯掺入的影响 通过向超稠油掺入不同比例甲苯得到的混合油的粘度变化如图2所示。

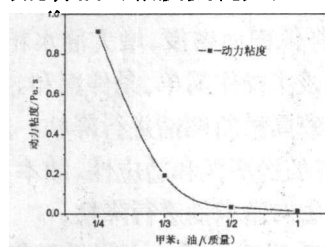


图2 甲苯掺入比例不同时混合油粘度的变化

由图2可知,掺入甲苯能够显著降低超稠油的粘度,且当掺入的甲苯与油样的质量小于1:2时,掺稀所得混合油的动力粘度随着甲苯与油样质量比的增大下降很快,随着该质量比逐渐增大,该动力粘度的减小趋

势也变得和缓。当甲苯与油样质量比为 1/2 时,超稠油降粘率达到 99.9% 以上,其粘度大大降低。由于甲苯成本较高,故可考虑混合掺入其他稀油对超稠油进行降粘。

根据 Pfeiffer 和 Saal^[18]提出的沥青胶体结构模型,固体微粒状的沥青质由于分子间的各种作用相互缔合形成“超分子结构”,即“胶核”,这些超分子结构外表面会形成一个附加的引力场,首先吸附强极性的胶质形成中间相,然后向外依次吸附芳香分和饱和分形成溶剂化层,包围在超分子结构周围,形成所谓的“胶团”。离胶团中心的距离越远,芳香度越低,最外层几乎是没有任何极性的饱和烃,这样沥青质就可以分散在可溶质中形成稳定的胶体溶液^[19],而当稠油中温度、压力或组成等因素发生变化时,沥青质所形成的动态稳定体系受到干扰破坏,沥青质便会发生沉积现象^[19]。

甲苯对超稠油降粘效果显著,这与超稠油中胶体溶液的形成有关,结合沥青胶体结构模型可知在可溶质中对沥青质的胶溶性起主导作用的是芳香族化合物及其含量。芳香族化合物最易被沥青质吸附,对沥青质具有很好的胶溶能力。当可溶质中芳香分含量足够高时,沥青质胶核就能很好地被胶溶,故芳烃的存在对沥青胶体结构的稳定有积极的作用。这一结果与有关的研究结果^[20]也是一致的,说明甲苯对超稠油具有显著的降粘作用。

2.2.2 汽油掺入的影响 通过向超稠油掺入不同比例汽油得到的混合油的粘度变化如表 3 所示。

表 3 汽油的掺入比例与混合油动力粘度的关系

汽油:油样/(质量比)	动力粘度/(Pa.s)
1:1	0.054
1:2	2.549
1:3	19.31(有很少量可见的小粒子)

由表 3 可知,汽油的降粘效果远不及甲苯,当掺稀比例较低时甚至产生明显的沉积,据分析可能是由于汽油中芳烃含量较少,降粘过程中沥青质胶核没能吸附足够量的芳烃,无法形成稳定的胶体溶液,沥青质胶核聚集导致沥青质聚沉。

2.3 甲苯和汽油混合掺入对超稠油降粘的影响

2.3.1 甲苯和汽油掺入顺序的影响 综合考虑成本和降粘效果等因素,决定采用汽油和甲苯共同对超稠油进行降粘,这就涉及到两者的掺入顺序问题。改变甲苯和汽油的掺入顺序可发现,先加甲苯后加汽油得到的混合油微观上较先加汽油后加甲苯得到的混合油均匀,所产生的沥青质粒子较少。以油样:甲苯:汽油=4:1:1 为例,在该比例下改变甲苯和汽油的掺入顺序,混合均

匀后静置两天,然后在荧光显微镜下放大 100 倍观察两种油样的微观状态。

由以上结果结合沥青胶体结构的模型可推测,在甲苯和汽油两种稀油混合降粘的过程中,甲苯加入的先后顺序对稠油降粘效果的影响与胶体结构是否能够稳定存在密切相关。先加甲苯促进了胶团的形成,此后再加入的汽油则作为分散介质使胶团溶解其中;反之,先加汽油,因其芳香性较低,在搅拌降粘的过程中,由于没有足够量的芳烃可以吸附,沥青质胶核不能够被很好的胶溶,沥青质胶核聚集导致沥青质聚沉,此后再加甲苯虽然有一定的分散作用,但是已经聚沉的沥青质粒子很难再分散达到稳定的胶体结构。由此可推断在对超稠油掺入两种稀油降粘的过程中优先掺入芳烃有利于降粘效果的提高。

2.3.2 甲苯和汽油掺入比的影响 由 2.3.1 确定了加入甲苯和汽油共同对超稠油进行降粘时,先加甲苯后加汽油的掺稀油顺序得到的降粘效果较好,故在该掺稀油顺序下考察甲苯和汽油的不同掺入比对超稠油降粘的影响。通过向超稠油掺入不同比例的甲苯和汽油得到的混合油的粘度变化如表 4 所示。

表 4 汽油和甲苯的掺入比与混合油动力粘度的关系

序号	汽油:甲苯:油样/(质量比)	动力粘度/(Pa.s)	密度/(Kg/L)
1	2:1:4	0.019	0.86
2	5:4:20	0.076	0.90
3	3:2:12	0.286	0.90
4	1:1:5	0.254	0.90

实验结果表明在降粘过程中呈现出汽油和甲苯掺入的比例越大,所得混合油的动力粘度越小,且掺入的甲苯和汽油的比例越高,所得混合油动力粘度降低的相对值越低,降粘趋势越平缓。由表 4 实验数据计算混合油的运动粘度可知第 1、2 组实验所得到的混合油的运动粘度低于 180 mm²/s,达到 180# 船用燃料油粘度的标准;第 3、4 组实验所得到的混合油的运动粘度低于 380 mm²/s,达到 380# 船用燃料油粘度的标准。在掺稀油降粘过程中,在使混合油粘度指标达标的同时,还应考虑掺稀油成本选择最佳的掺稀比例,以获得较高经济利润。因此,从本研究的实验结果中,选取汽油:甲苯:油样=5:4:20 得到的混合油作为进一步的研究对象。

2.4 混合油的指标

将汽油,甲苯,油样混合的质量比为 5:4:20 所得的混合油进行燃料油主要指标的测定,即粘度,闪点,灰分,水含量,机械杂质,硫含量的测定。将得到的测定结果与 180# 和 380# 船用燃料油的标准进行对比如表 5 所示。

表5 混合油各指标与船用燃料油指标对比

名称项目	180 [#] 船用燃料油指标	380 [#] 船用燃料油指标	汽油:甲苯:油样=(1/4):(1/5):1所得混合油的指标	实验方法或主要实验仪器
运动粘度(50℃), mm ² /s	<180	<380	84	NDJ-9S型数显粘度计
闪点(闭杯)/℃	>60	>60	75	GB261
灰分/%	<0.10	<0.15	0.62	GB508
水分/%	<1.0	<1.0	0.06	GB260
机械杂质/%	<0.10	<0.10	0.45	GB511
硫含量/%	<3.5	<3.5	1.7	定硫仪

由表5中数据可知所得的混合油的运动粘度,闪点(闭杯),水含量,硫含量均达到180[#]和320[#]船用燃料油的标准,而灰分和机械杂质含量则超出了船用燃料油的要求。据推测灰分和机械杂质含量较高均是由于该超稠油在开采过程中引入了小石粒及泥土等杂质,在实验过程中也能直接观察到这些杂质。工业应用中可通过对掺稀降粘后的混合油过滤除去杂质,以降低其灰分和机械杂质的含量,使其达到180[#]和320[#]船用燃料油的指标,最终得到可直接出售的船用燃料油。

3 经济估算

粘度是燃料油最重要的指标,故在假设粘度达标,则其他指标也达标的基础上对2.3.2的4组降粘过程进行大致的经济估算。第1、2组和第3、4组实验所得混合油粘度指标分别达到180[#]和380[#]船用燃料油的标准。参考市场价格,若180[#]船用燃料油和380[#]船用燃料油分别按照4800元/吨和4300元/吨计算,则可得2.3.2中的各组实验所能产生的利润大致分别是350元/吨、890元/吨、460元/吨和480元/吨。由于原料和船用燃料油的价格一直处于一种变动状态,故该经济估算只能大致表明在某时间段的利润。若要将该技术工业应用,则应根据当时当地的情况,考虑其他方面的投入再次进行经济估算。

本文采用混合掺入稀油(汽油和甲苯)对新疆超稠油进行降粘,试图获得可利用的船用燃料油。实验结果表明该方法具有可行性,并且具有一定的利润空间。本文中,当汽油、甲苯、油样混合的质量比为5:4:20时,利润较大。

4 结论

基于对新疆超稠油基本性质及掺稀油降粘的研究可得出以下几点结论。

(1)该超稠油含水量较低,而机械杂质含量较高,据推测其较高的机械杂质含量是由开采过程中掺入的杂质所致。且该超稠油极性4组分中的沥青质和胶质含量较高,所含的主要金属元素为:Al, Si, K, Ca, V, Fe, 较高的沥青质和胶质含量以及金属杂原子的存在导致了该超稠油的高粘特性。

(2)甲苯的掺入能够显著降低超稠油的粘度,甲苯与油样的最佳掺入比例在1:2,该比例下的降粘率达到99.9%以上。而汽油掺入的降粘效果远不及甲苯。

(3)稀油的掺入顺序对降粘效果有一定的影响,在同样的掺稀比例下,先加汽油后加甲苯不利于降粘,可能会产生沥青质沉积,而先加甲苯后加汽油则能得到较前者更好的降粘效果。据推测,这种现象可能与沥青的胶体结构模型有关。

(4)采用混合掺入稀油(汽油:甲苯:油样=5:4:20的比例)所得混合油的粘度、闪点、水分、硫含量指标均达到了180[#]和380[#]船用燃料油的标准,表明该方法的应用具有技术上的可行性。简单的成本估算也表明该超稠油的这条利用途径具有一定的利润空间。虽然混合油的灰分和机械杂质含量偏高,但这可以通过避免该超稠油在开采过程中机械杂质的引入来降低。

参考文献:

- [1] 崔波,石文平,戴树高,等.高粘度稠油开采方法的现状与研究进展[J].石油化工技术经济,2000(16)6:5-10.
- [2] 孙慧,张付生.稠油化学降粘研究进展[J].精细与专用化妆品,第13卷第23期:16-20.
- [3] 杨亚东,杨兆中,甘振维,等.掺稀采油在塔河油田的应用研究[J].西南石油学院学报,2006(28)6:53-55.
- [4] 尉小明,刘喜林,王卫东,等.稠油降粘方法概述[J].精细石油化工,2002(5):45-48.
- [5] 王建成,傅绍斌.稠油集输降粘方法概述[J].安徽化工,2005(2):15-18.
- [6] 马新仿,张士诚,杨胜来,等.超稠油掺稀油开采实验及数值模拟研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2006(30)4:63-66.
- [7] 蒋勇.稠油井掺稀降粘试油工艺技术在塔河油田的应用[J].油气井测试,2004(13)4:73-74.
- [8] 廖译文,耿安松.油藏开发中沥青质的研究进展[J].科学通报,1999(44)19:2018-2023.
- [9] 李军,张继峰.吐玉克深层稠油有杆泵掺稀举升方式选择与现场试验[J].吐哈油气,1999(4)1:38-42.

- [10] 韩梅.有机镍、铁催化剂对胜利油田的催化降粘研究[D].厦门大学:化学化工学院化工系,2007.
- [11] 石油和石油产品试验方法国家标准[S].北京:中国标准出版社,1990,21-23.
- [12] 石油和石油产品试验方法国家标准[S].北京:中国标准出版社,1990,185-187.
- [13] 石油和石油产品试验方法国家标准[S].北京:中国标准出版社,1990,195-197.
- [14] 任满年,柴志杰.沥青生产与应用技术问答[M].北京:中国石化出版社,2005.
- [15] 石油和石油产品试验方法国家标准[M].北京:中国标准出版社,1990,24-27.
- [16] Peng Luo,Yongan Gu.Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *Fuel* ,2007,86: 1069-1078.
- [17] 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[J].*油气田地面工程*,2000(19)6:12-13.
- [18] Pfeiffer JP,Saal RN (1940) *J Phys Chem* 44:139.
- [19] Speight J G. Asphaltenes in crude oil and bitumen : structure and dispersion. *Adv Chem Ser* , 1996 , 251 (Suspensions : Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry) : 377-401
- [20] Mack, C. (1932) *Colloid chemistry of asphalts*. *J. Phys. Chem.*, 36, 2901-2914.

Exploring the use of the super heavy oil from xinjiang by blending diluting solvents technology

CHAI Jing, PENG Yajuan, HONG Jinqing, LI Qingbiao

(Department of Chemical and Biochemical Engineering , School of Chemistry and Chemical Engineering, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, X iamen Universty, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: With the gradual depletion of conventional light and medium oil resources, more attention has been focused on how to effectively and economically recover and utilize tremendous unconventional heavy oil and bitumen reserves. In this study the basic properties of a kind of super heavy oil from xinjiang (china) were determined firstly. Then the viscosity reduction experiments by blending toluene and gasoline were carried out at 50 °C and under the atmospheric pressure. Taking the cost of diluting solvents and the efficiency of reduction in viscosity into account, toluene and gasoline were mixed by an appropriate sequence and proportion to reduce the viscosity. The main indexes were tested to explore the possibility of producing fuel for ships from the super heavy oil by the blending diluting solvents technology. The results showed that the viscosity could be reduced remarkably by blending toluene, and the reduction in viscosity caused by blending gasoline was far from that caused by blending toluene. It was indicated that the sequence of blending different diluting solvents had an influence on viscosity reduction. Under the same proportion, blending toluene first and then gasoline was propitious to reduce the viscosity. By the application of blending diluting solvents technology, the viscosity of the super heavy oil was efficiently reduced and almost all the indexes of the obtained oil could meet the requirements of 180# and 380# fuel for ships, which might bring a biggish profits when being applied for commercial purpose.

Key words: super heavy oil; viscosity; blending diluting oil; fuel for ship; toluene