

# 甲醇对稠油热裂解降黏过程的影响

孙道华<sup>1,2</sup>, 景萍<sup>1</sup>, 方维平<sup>2,3</sup>, 李清彪<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005; 2. 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005; 3. 厦门大学 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**[摘要]** 将甲醇引入稠油热裂解降黏过程, 在高压反应釜中模拟井下开采稠油的温度和压力, 考察了甲醇添加量、反应时间和反应温度对稠油降黏率的影响。实验结果表明, 最佳反应条件为甲醇添加量(基于 100 g 稠油) 4 mL、反应温度 150 ℃、反应时间 4 h。在此条件下, 稠油降黏率达到 36.49%, 而在相同反应温度和时间下, 不加甲醇时的稠油降黏率仅为 15.67%, 表明甲醇对稠油热裂解降黏过程有促进作用。对反应后得到的甲醇相进行气相色谱分析, 分析结果显示, 甲醇相中存在硫化物, 几乎不含烃类物质, 甲醇溶解了稠油热裂解生成的硫化物, 促进了稠油热裂解反应的进行, 从而降低了稠油的黏度。

**[关键词]** 稠油; 热裂解; 降黏; 甲醇; 硫化物

**[文章编号]** 1000-8144(2009)05-0504-04

**[中图分类号]** TE 624.41

**[文献标识码]** A

## Effect of Methanol on Visbreaking of Heavy Oil by Thermal Cracking

Sun Daohua<sup>1,2</sup>, Jing Ping<sup>1</sup>, Fang Weiping<sup>2,3</sup>, Li Qingbiao<sup>1,2</sup>

(1. Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China; 2. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen Fujian 361005, China; 3. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

**[Abstract]** Methanol was introduced during visbreaking of heavy oil by thermal cracking in an autoclave to simulate oil well conditions. Effects of methanol amount, reaction temperature and reaction time on viscosity reducing rate of heavy oil were investigated. Under optimal reaction conditions: methanol amount (based on 100 g heavy oil) 4 mL, reaction temperature 150 ℃ and reaction time 4 h, viscosity reducing rate of heavy oil stood at 36.49%, comparing with that of 15.67% under same reaction conditions without participation of methanol. Gas chromatogram showed that hydrocarbons were hardly detected in methanol phase after reaction. Methanol could dissolve the sulfur compounds produced in thermal cracking of heavy oil, accelerate the thermal cracking process and then reduce viscosity of the heavy oil.

**[Keywords]** heavy oil; thermal cracking; visbreaking; methanol; sulfide

随着常规原油可采量的不断下降, 稠油的开采和利用显得越来越重要。靠常规方法很难将稠油从地下开采出来, 稠油的开采工艺有很多, 其中蒸汽吞吐和蒸汽驱是比较有效的热开采方式<sup>[1]</sup>。但当高温蒸汽侵入地层时, 一方面会加热原油, 降低原油的黏度; 另一方面会与原油、地层矿物等发生复杂的化学反应, 导致硫化物的生成。硫化物对钻具、集输管线等都有极强的腐蚀作用并形成氢脆而引发重大的安全事故<sup>[2,3]</sup>。设想在开采稠油时, 引入一种与稠油不溶但能溶解硫化物的物质, 使得稠油热裂解后产生的硫化物大部分溶解到该物质中, 而稠油继续裂解, 从

而促进稠油黏度降低以改善稠油的流动性。

在采用煤加压气化技术生产的城市粗煤气中含有一定量的轻烃、二氧化碳、硫的氧化物和有机硫等, 这些有害杂质必须在并入城市煤气管网前脱除。城市粗煤气中杂质气体的组成与稠油热裂解产生的气体组成相似。国际上普遍采用低温甲醇

**[收稿日期]** 2008-12-13; **[修改稿日期]** 2009-02-12。

**[作者简介]** 孙道华 (1975—), 女, 河南省南阳市人, 博士, 副教授, 电话 0592-2183088, 电邮 sdaohua@xmu.edu.cn。联系人: 李清彪, 电话 0592-2189595, 电邮 kelqb@xmu.edu.cn。

**[基金项目]** 国家重点基础研究发展计划项目 (2004CB217805)。

洗涤技术净化上述气体<sup>[4~6]</sup>。

本工作采用高压反应釜模拟井下开采稠油的温度和压力,对稠油热裂解降黏过程进行了研究,并加入了能溶解硫化物的甲醇,考察了甲醇添加量(基于 100 g 稠油)、反应时间和反应温度对稠油降黏率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 稠油

实验用稠油取自胜利油田,其黏度、元素组成和族组成见文献[7]。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,硫质量分数为 1.84%。

### 1.2 试剂和仪器

甲醇:分析纯;微型反应釜:清华大学化工厂;NDJ-9S 型黏度计:上海精密科学仪器有限公司;GC-950 型气相色谱仪:上海海欣色谱仪器有限公司。

### 1.3 稠油热裂解反应

将甲醇与稠油按一定配比加入到高压反应釜中,在一定压力和温度下进行稠油的热裂解反应。待反应结束后,用滴管移除上层淡黄色液体(甲醇相),用黏度计测定下层稠油的黏度,并按式(1)计算稠油降黏率:

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

式中,  $K$  为稠油降黏率, %;  $\mu_0$  为反应前稠油的黏度(40),  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $\mu$  为反应后稠油的黏度(40),  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

### 1.4 气相色谱分析条件

取反应后的甲醇相进行气相色谱分析。含碳有机物的分析条件为: FID 检测, 载气  $\text{N}_2$ , PQS 填充柱(5 m), 柱温 140, 进样量 0.1  $\mu\text{L}$ ; 硫化物的分析条件为: FPD 检测, 载气  $\text{N}_2$ , HP-Plot/Q 毛细管柱(30 m  $\times$  0.539 mm  $\times$  40.00  $\mu\text{m}$ ), 初始柱温 80, 恒定 5 min 后以 10 /min 的速率升温至 180 后恒定 5 min, 进样量 0.2  $\mu\text{L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲醇添加量对稠油降黏率的影响

甲醇添加量对稠油降黏率的影响见图 1。由图 1 可见, 随甲醇添加量的增加, 稠油降黏率增大, 当甲醇添加量达到 4 mL 时, 稠油降黏率达 36.49%, 此后继续增大甲醇添加量, 稠油的降黏率无明显变化, 维持在 35% 左右。因此, 最佳的甲醇添加量为 4

mL。由图 1 还可看出, 未添加甲醇时, 稠油的降黏率仅为 15.67%, 说明添加甲醇可明显促进稠油的热裂解, 降黏率比未添加甲醇时的降黏率提高了 20 多个百分点。

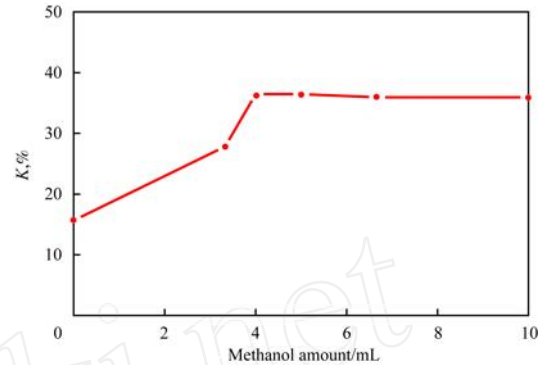


图 1 甲醇添加量对稠油降黏率的影响

Fig 1 Effect of methanol amount on viscosity reducing rate of heavy oil(K).

Reaction conditions: 150, 4 h

Methanol amount was based on 100 g heavy oil

### 2.2 反应时间对稠油降黏率的影响

反应时间对稠油降黏率的影响见图 2。

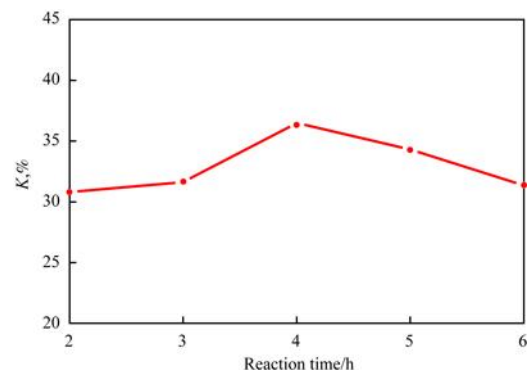


图 2 反应时间对稠油降黏率的影响

Fig 2 Effect of reaction time on K

Reaction conditions: methanol amount 4 mL, 150

由图 2 可见, 稠油降黏率随反应时间的延长先增大后减小, 当反应时间为 4 h 时稠油降黏率最大。因此, 最佳反应时间为 4 h。在稠油的热裂解过程中, C—S 键断裂, 生成的硫化物以及原来稠油中含有的硫化物从稠油中渐渐挥发出来, 与汽化的甲醇混合在一起, 当实验结束时, 反应釜冷却, 甲醇冷凝为液态, 而挥发出来的硫化物就溶解在甲醇中。当反应时间较短时, 稠油中的硫化物没有完全挥发, 溶解在甲醇中的硫化物也不多, 因此稠油降黏率不高; 当延长反应时间至稠油中的硫化物刚好完全挥发、甲醇又被及时冷却并将这些硫化物溶解在其中时, 稠油降黏率较高; 当继续延长反应时间, 稠油中

挥发出的部分硫化物将被上层较轻的油吸收,则溶解在冷凝后甲醇中的硫化物就相应减少,因此,稠油降黏率又有所降低。

### 2.3 反应温度对稠油降黏率的影响

反应温度对稠油降黏率的影响见图3。由图3可见,稠油的降黏率先随反应温度的升高而增大,当反应温度升至150℃时达到最大,而后略有下降。因此,最佳反应温度为150℃。这是因为稠油中C—S键的断裂及硫化物的挥发都需要一定的热量,反应温度过低不利于上述过程的进行。另外,甲醇对硫化物的溶解能力随反应温度的升高而降低,且反应温度越高,实验结束后甲醇冷凝的时间越长,将导致部分挥发出的硫化物被上层较轻的油所吸收,使得溶解到冷凝后甲醇中的硫化物减少,造成稠油降黏率降低。

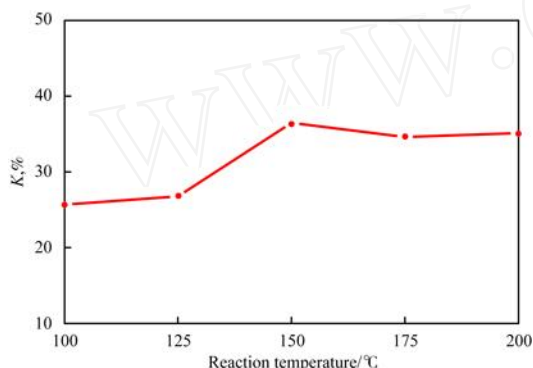


图3 反应温度对稠油降黏率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on K

Reaction conditions: methanol amount 4 mL, 4 h

### 2.4 反应后甲醇相的组成

对在甲醇添加量4 mL、反应温度150℃、反应时间4 h的条件下得到的甲醇相进行气相色谱分析(FID检测),实验结果见图4。

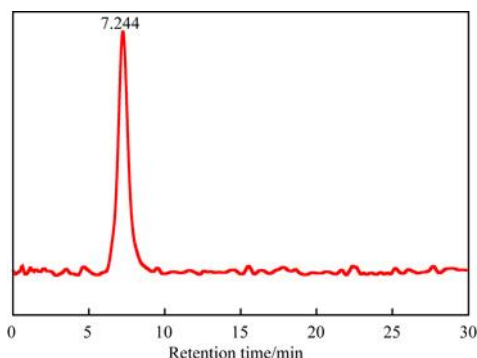


图4 反应后甲醇相的气相色谱图(FID检测)

Fig. 4 Gas chromatogram of methanol phase after reaction determined by FID.

Reaction conditions: methanol amount 4 mL, 4 h, 150℃

由图4可见,在保留时间为7.244 min时有一明显的色谱峰,经标定为甲醇的色谱峰,其余微小的峰为噪音干扰所致,图4中未出现烃类物质的色谱峰,说明稠油热裂解产生的烃类物质在甲醇相中溶解甚微。其他反应条件下所得甲醇相的气相色谱图(FID检测)均显示相同的结果(图4中未给出)。

不同反应时间和反应温度下得到的甲醇相的气相色谱图(FPD检测)分别见图5和图6。

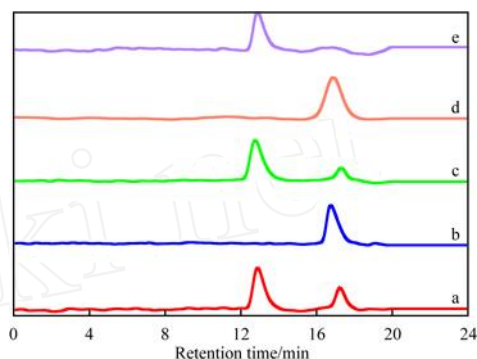


图5 不同反应时间下得到的甲醇相的气相色谱图(FPD检测)

Fig. 5 Gas chromatograms of methanol phase after reaction with different reaction times determined by FPD.

Reaction time/h: a 2; b 3; c 4; d 5; e 6

Other reaction conditions referred to Fig. 2

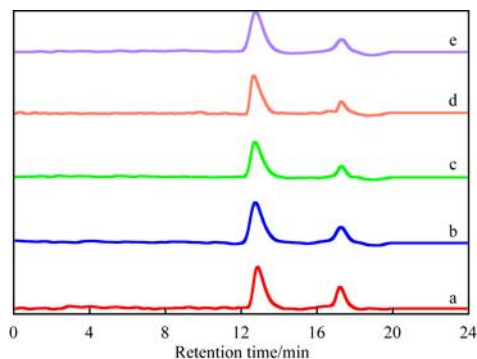


图6 不同反应温度下得到的甲醇相的气相色谱图(FPD检测)

Fig. 6 Gas chromatograms of methanol phase after reaction under different reaction temperatures determined by FPD.

Reaction temperature/°C: a 100; b 125; c 150; d 175; e 200

Other reaction conditions referred to Fig. 3

由图5和图6可见,所有试样的气相色谱图都有硫化物的色谱峰,总体出峰位置有两处,分别是保留时间12.6 min左右和16.8 min左右。说明反应后的甲醇相中都存在硫化物。由于实验条件的限制,仅标定出12.6 min左右的色谱峰为CS<sub>2</sub>的色谱峰,16.8 min左右的色谱峰应归属于何种硫化物还有待于进一步确定。

## 3 结论

(1) 甲醇对稠油热裂解降黏过程有促进作用。

通过单因素实验得到最佳反应条件: 甲醇添加量 4 mL、反应时间 4 h、反应温度 150 。在此条件下, 稠油降黏率最大达到 36.49%, 比相同反应温度和时间下不加甲醇时的稠油降黏率提高了 20 多个百分点。

(2) 分析反应后甲醇相的气相色谱图可知, 甲醇相中溶有硫化物, 几乎不含烃类物质。甲醇溶解了稠油热裂解产生的硫化物, 促进了热裂解反应的进行, 从而减弱了稠油分子间的作用力, 降低了稠油的黏度。

### 参 考 文 献

1 戴树高, 崔波, 祁亚玲等. 高粘度稠油开采技术的国内外现状.

化工技术经济, 2004, 22(11): 21~25

2 张静岩, 朱光有, 田建波. 注蒸汽开采稠油过程中  $H_2S$  的形成. 天然气地球科学, 2007, 18(6): 798~802

3 朱光有, 戴金星, 张水昌等. 含硫化氢天然气的形成机制及其分布规律研究. 天然气地球科学, 2004, 15(2): 166~170

4 周宏军, 陈晓春. 气化煤气净化处理的研究. 化学工程师, 2004, (3): 56~57

5 汪家铭. 低温甲醇洗净化工艺的技术进展及应用概况. 化肥设计, 2008, 46(1): 25~28

6 顾英. 粉煤气化工艺中酸性气体脱除方案的选择. 石化技术与应用, 2004, 22(6): 452~455

7 景萍, 李清彪, 韩梅等.  $Ni^{2+}$  和  $Sn^{2+}$  改性的  $SO^{2+}/ZrO_2$  固体超强酸催化剂对稠油的降黏性能. 石油化工, 2007, 36(3): 237~241

(编辑 王 萍)

## · 技术动态 ·

### 专用弹性体增强聚烯烃

Mod Plast Worldwide, 2009, 86(1): 22

ExxonMobil 公司开发的 Vistamaxx 弹性体作为掺混组分, 可用于生产用于软管、黏合剂、容器和半硬硬食品接触包装材料的原材料。该公司确定这些复合材料可作为聚氯乙烯的替代物。Vistamaxx 弹性体最初用于无纺薄膜, 但目前该公司期待它有更广阔的市场, 包括用于吹塑和注塑物品。

据报道, Vistamaxx 弹性体与聚乙烯和聚丙烯 (PP) 有良好的兼容性, 在某些情况下可作为苯乙烯嵌段共聚物和聚异丁烯等的替代物, 从而降低费用及改善性能。这种材料的弹性主要由具有细网的无定形乙烯-丙烯共聚物、适当分散的有规 PP 微晶产生, 使得复合物具有挠性和抗冲击性, 同时保持 PP 无规共聚物和均聚物掺混物的透明性。

ExxonMobil 公司称, 如果提高 Vistamaxx 弹性体的含量, 复合物会变得更加柔软, 同时拉伸强度急剧下降。如果 Vistamaxx 弹性体含量超过 30%, 复合物的断裂伸长率随共连续相的产生而急剧提高。复合物中 Vistamaxx 弹性体含量高于 30% 时, 材料的黏性在温度高于 100 时稳定。由于弹性体含量提高, Vica 软化点降低。当把 Vistamaxx 弹性体加入到无规共聚物中时, 能够产生低雾度复合材料。测试显示, 当混入 30% 以上 Vistamaxx 弹性体时, 可减少或消除均聚物的应力发白现象。在苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物中加入 Vistamaxx 弹性体, 可提高材料的拉伸和撕裂强度。

### 日本富士通公司在其新型计算机中使用阻燃生物塑料

Jpn Chem Week, 2009, 50(2 501): 1

日本富士通公司的新型计算机将采用一种具有优异阻燃性能的生物塑料, 这种生物塑料是该公司与日本出光兴产

公司合作开发的, 是由聚乳酸与硅聚碳酸酯共聚物的聚合物合金组成的。据称, 厚度为 1.5 mm 的聚合物合金的阻燃性可以达到 UL-94 V1 等级。

日本富士通公司的这种以新型阻燃生物塑料为特色的计算机样机是 2009 年春季型号 FMV-B BLO NW/C90D。这种生物塑料将用于后盖、铰接以及硬盘驱动器外壳等组件。该公司计划继续提高计算机的植物衍生塑料含量。该公司还打算开发这种生物塑料的新应用, 如通过进一步改进阻燃性使其用于移动电话。

日本富士通公司积极地进行生物塑料的创新, 并推行使用不与食品生产相竞争的原料。该公司已经成功地工业化生产由蓖麻衍生的塑料制成的计算机外壳, 该产品具有极好的挠性且在重复掺混时不会发白。

### 日本东丽公司与佳能公司共同开发出高标准生物塑料

プラスチックエージ(日), 2009, 55(1): 44

日本东丽公司与佳能公司共同开发出具有全球最高标准阻燃性且植物提取成分占总质量 25% 以上的生物塑料, 并且计划在办公用一体机的外装部件上使用这种生物塑料。

生物塑料是一种非常实用的可降低环境负荷的材料, 但它的阻燃性、耐冲击性、耐热性和成型性等都不如石油基塑料。两公司通过设计和成型技术的研究, 开发出了新型改良的生物塑料, 特别是它的阻燃性有很大提高。可用于办公用一体机的生物塑料在全球还是首次问世, 它是一种符合 UL-94 V5 标准的生物塑料。

这种新型生物塑料与以往办公用一体机所使用的石油基塑料相比, 有望使制造过程中产生的二氧化碳排放量减少约 20%。2009 年以后, 佳能公司计划从办公用一体机开始逐步使用这种生物塑料, 预定最初每年使用 100 t 左右。