

Study of Catalytic Behavior on Low Temperature Oxidation of Heavy Crude Oil by Air Injection

Zongxu Wang¹, Hetaer Mu², Haizan Huang¹, Hong Dong², Xiaobo Lu¹, Liu Yang², Yao Lu^{1*}

¹Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing

²Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Xinjiang Oilfield Company, Petro China, Karamay Xinjiang

Email: luyao1h@126.com

Received: May 6th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

In this research, the LTO kinetics of heavy oil(from Xinjiang oil field) was studied by using thermogravimetric analysis (TGA), and LTO simulation tests were performed with/without catalyst (nickel sulfate). During simulation tests, the changes of volume fraction of O₂, CO₂ and CO were analyzed by gas chromatography. The SARA content of heavy oil before and after the reaction was analyzed. The results show that using nickel sulfate as catalyst can reduce the activation energy of LTO reaction, and significantly increase the consumption of O₂. By analyzing the changes of CO and CO₂ content, the results show that nickel sulfate has a catalytic effect on LTO breakage reaction.

Keywords

Heavy Oil, LTO, Catalysis, Kinetic

稠油注空气低温催化氧化行为研究

王宗旭¹, 木合塔尔², 黄海赞¹, 董宏², 卢小波¹, 杨柳², 路遥^{1*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京

²中国石油新疆油田分公司勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依

Email: luyao1h@126.com

收稿日期: 2017年5月6日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

*通讯作者。

文章引用: 王宗旭, 木合塔尔, 黄海赞, 董宏, 卢小波, 杨柳, 路遥. 稠油注空气低温催化氧化行为研究[J]. 物理化学进展, 2017, 6(2): 105-112. <https://doi.org/10.12677/japc.2017.62013>

摘要

本文针对新疆油田稠油油样, 加入硫酸镍做催化剂进行低温催化氧化研究。利用热失重分析(TGA)低温氧化(LTO)氧化动力学, 及高温高压氧化反应管模拟地下LTO过程, 采用气相色谱分析不同时间产出气中O₂、CO₂、CO的体积含量变化, 分析反应前后油样族组成(SARA)含量变化。结果表明, 使用硫酸镍做催化剂可降低LTO反应活化能、明显提高O₂的消耗量, 通过CO与CO₂含量变化分析催化机理, 显示硫酸镍对LTO断键反应具有催化作用。

关键词

稠油, LTO, 催化, 动力学

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

注空气采油是近些年开采石油的一项主要方法, 稠油油藏注空气开采, 主要利用点火方式进行, 进而发生高温氧化反应, 氧化升温使稠油粘度降低, 利于开采。原油与空气中氧气作用分为三个阶段[1][2]: 低温氧化(LTO)、中温氧化(MTO)、高温氧化(HTO), 其中 LTO 阶段是决定注空气开采过程的关键。

LTO 阶段, 烃被氧化, 消耗大量氧气, 属气液反应, 原油经历汽化和裂解过程(吸热), 生成固体燃料和气态小分子烃类[3]。轻质油藏 LTO 过程产生的热量足以使原油自燃, 然而对于稠油 LTO 过程以及催化低温氧化(CLTO)研究较少, Wang 等[4]针对轻质油藏, 加入过渡金属作为催化剂, 认为过渡金属可与原油中苯环杂原子成键, 且 O₂ 吸附于金属位点, 减弱 O-O 键能, 增强氧化反应活性, 结果表明在轻质油藏 LTO 中, 过渡金属改变反应历程, 降低表观活化能, 并主要促进加氧反应进行。同样, Pu 等[5]认为催化剂主要对自由基起作用, 利用 CuCl₂、FeCl₃ 等催化原油低温氧化, 均能缩短 LTO 范围并降低相应的峰值温度, 此外, 向原油中加入环烷酸盐进行低温氧化后, 可以促使原油粘度降低[6][7]。杨丝木[8]在蒸汽环境下加入硫酸镍进行稠油低温催化氧化(CLTO), 实验结果证实, 加入硫酸镍后其低温氧化反应程度或效应显著提高, 并且, 原油轻质组分增加, 重质组分减少。然而目前对稠油低温催化氧化机理及氧化动力学研究尚少。

本文针对新疆油田稠油, 在已有研究[8]基础上, 对稠油低温氧化催化过程中的动力学、气体组成、LTO 温度等变化及催化机理做进一步研究。

2. 实验部分

实验试剂与仪器见表 1。

2.1. 热重分析实验

将稠油样品(催化实验中, 稠油预先与 1% 六水合硫酸镍(质量分数)混合均匀)放入热分析仪中, 加热温度 30℃~700℃, 空气流量 100 mL/min, 加热速度 10℃/min。

Table 1. Experimental reagents and instruments**表 1.** 实验试剂与仪器

仪器/试剂	规格/厂家
气相色谱仪	GC112A/上海分析仪器厂
高压反应管	扬州华宝石油仪器有限公司
红外加热箱	南京丹联科技有限公司
TGA/DSC 同步热分析仪	Q600 SDT/美国 TA
六水合硫酸镍	分析纯/西陇化工股份有限公司

2.2. 低温氧化实验

高压反应管填入石英砂，孔隙度 30%，注入稠油至饱和度 50%；将高压反应管放入加热箱中，加热至 80℃~120℃，注入高压空气，定期取气至气相色谱分析气体组成；反应结束后，取油样进行族组分分析。

3. 实验结果与讨论

3.1. 热重及动力学分析

对稠油与“稠油+NiSO₄”进行 TGA 分析，结果如图 1 所示，其中 α 为转化率。

图 1 显示，从近 80℃ 至 130℃，催化样品(图 1(b))失重明显，并随温度升高继续失重，而未加催化剂样品(图 1(a))失重相对较少。实验测试曲线显示在 400℃ 以内，催化作用导致样品失重明显大于未加催化剂的样品失重，在低温氧化温度区间(一般为 400℃ 以下)催化作用显著；并且催化剂在近 80℃ 开始作用，明显降低 LTO 起始氧化温度，而未加催化剂样品在近 140℃ 开始氧化。LTO 的起始温度降低更有利于低温油藏(100℃ 以下)注空气低温氧化采油；催化低温氧化(CLTO)温度区间增大，有利于燃料积累，进而稳定 HTO 燃烧前缘。

根据 Friedman [9]方法，线性升温过程

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1-1)$$

对式(1-1)两边取自然对数得

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (1-2)$$

其中， t 为时间， A 为阿伦尼乌斯常数， β 为升温速率， $f(\alpha)$ 为反应的机理函数。

根据式(1-2)，由 $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right)$ 对 $1/T$ 作图，用最小二乘法拟合斜率，进而求得活化能 E ，如图 2、图 3。

经过拟合计算，LTO 活化能 $E_0 = 33.46$ kJ/mol，CLTO 活化能 $E_c = 24.65$ kJ/mol。表明，使用硫酸镍做催化剂，改变 LTO 反应途径，降低反应活化能。

3.2. 产出气组分变化

3.2.1. 耗氧量分析

LTO 氧化的起始温度是关键，因此低温氧化模拟实验在 120℃ 以下进行不同温度下测试，并在不同时间取气体样品分析，各温度条件下氧气体积含量如图 4 所示。

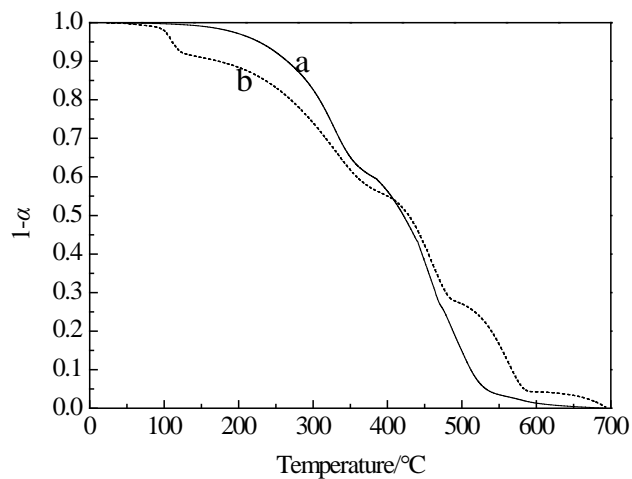


Figure 1. TGA analysis of heavy oil with (b) and without (a) catalyst
图 1. 稠油无催化(a)与催化(b)氧化 TGA 分析

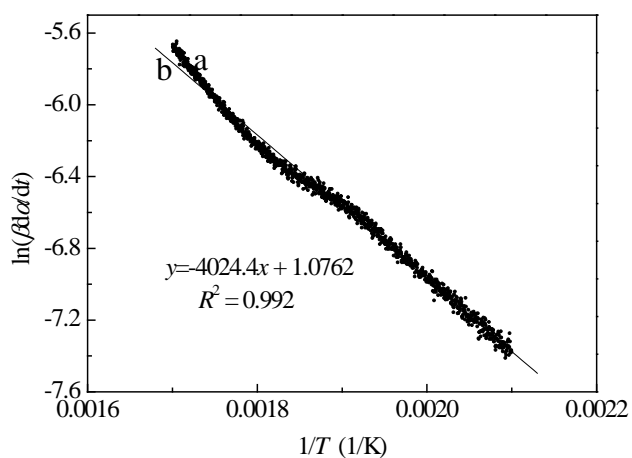


Figure 2. Fitting curve of LTO ((a) initial data; (b) fitting data)
图 2. LTO 拟合((a)原始数据; (b)拟合数据)

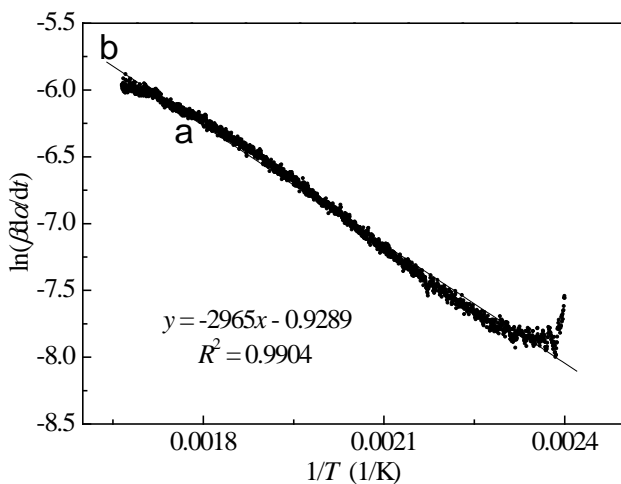


Figure 3. Fitting curve of CLTO ((a) initial data; (b) fitting data)
图 3. CLTO 拟合((a)原始数据; (b)拟合数据)

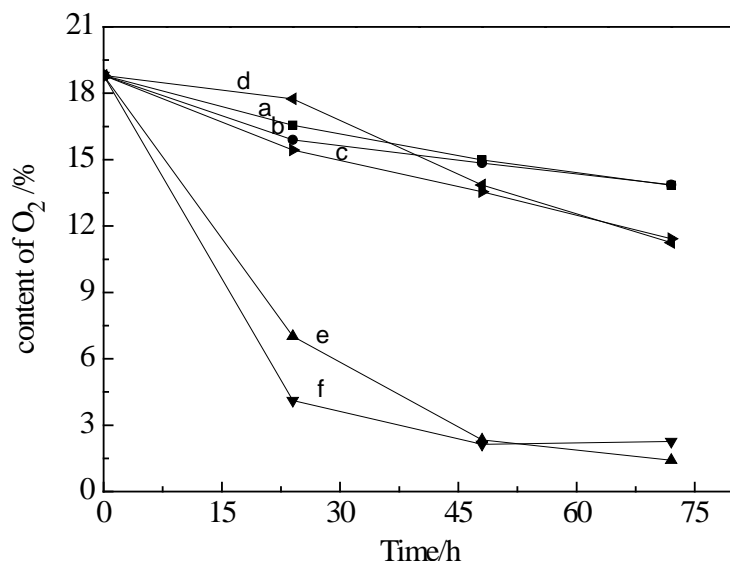


Figure 4. Content of O₂ at different temperature. ((a) 80°C without catalyst; (b) 80°C with catalyst; (c) 100°C without catalyst; (d) 100°C with catalyst; (e) 120°C without catalyst; (f) 120°C with catalyst)

图 4. O₂ 含量变化((a) 80°C 无催化; (b) 80°C 催化; (c) 100°C 无催化; (d) 100°C 催化; (e) 120°C 无催化; (f) 120°C 催化)

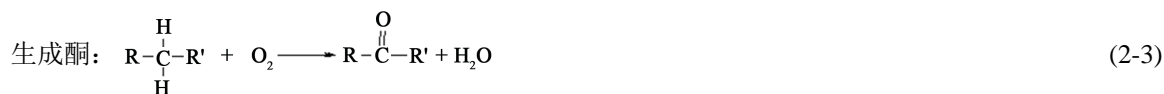
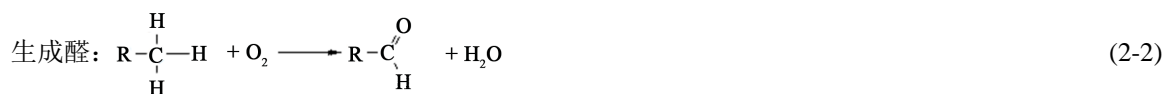
在 LTO/CLTO 过程中, 随温度升高, O₂ 含量降低, 氧化速度加快。在 100°C 时 48 h 内, 未加催化剂条件下(图 4(c))耗氧量高于催化条件(图 4(d))耗氧量, 反应最终氧气含量相等; 无催化剂耗氧速率初期(24 h 内)高于有催化剂的耗氧速率, 随后其速率低于有催化剂的耗氧速率。这是因为催化剂存在时, 氧气首先与催化剂中重金属活性位点结合, 降低 O-O 键能[4], 再与原油进行反应, 因此反应起始(24 h 内)无催化剂的耗氧速率更高, 之后在催化作用下, 被活化的氧分子与原油反应的活化能更低, 反应速率也比未加催化剂更高; 在 120°C 时 O₂ 含量明显低于 100°C 以下的 O₂ 含量, 在氧化反应前 24 h 内, 由于温度升高, 催化作用更加明显, 相比 100°C 时, 催化剂作用下 120°C (图 4(f))的氧气含量(4.12%)低于未加催化剂(图 4(e))的氧气含量(7.01%), CLTO 过程 O₂ 消耗较快, 随后 O₂ 含量减少。说明催化剂在前期氧气浓度较高时催化效果较好, 随反应进行, O₂ 浓度降低, 耗氧速率减小, 催化作用减弱。

3.2.2. CO 及 CO₂ 变化分析

CO₂ 体积含量变化图 5 所示, 随温度升高 CO₂ 含量增加, 在 120°C 催化作用的 CO₂ 含量明显高于未加催化剂的含量, 100°C 以下催化产生 CO₂ 含量略有增加。

对于 CO 含量, 80°C 及 100°C 均未测出 CO, 120°C 下 CO 含量(见表 2), CLTO 在反应前期(36 h 内)CO 含量较 LTO 多, 说明催化加速氧化, 之后基本不变, 而 LTO 过程 CO 含量于 48h 达到最大。

LTO 分为两种反应类型[10]: 加氧和断键反应, 加氧反应生成 R-CH₂OH、R-CHO、RCO₂H、RCO₃H 等氧化产物, 并进一步聚合, 并不产生 CO 和 CO₂, 反应方程如式(2-1)至(2-5)所示:



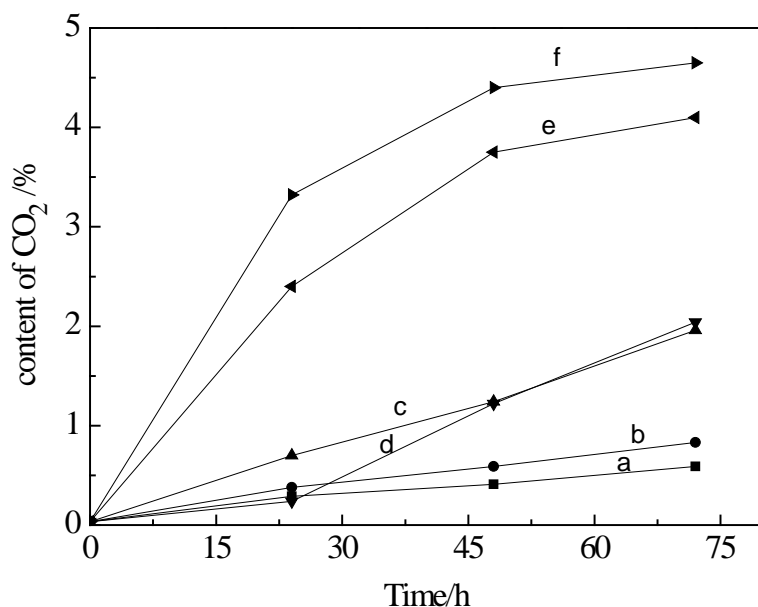


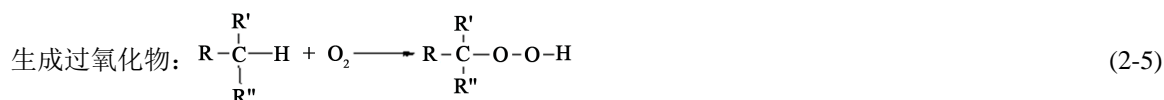
Figure 5. Content of CO₂ at different temperature. ((a) 80°C without catalyst; (b) 80°C with catalyst; (c) 100°C without catalyst; (d) 100°C with catalyst; (e) 120°C without catalyst; (f) 120°C with catalyst)

图 5. CO₂ 含量变化。((a) 80°C 无催化; (b) 80°C 催化; (c) 100°C 无催化; (d) 100°C 催化; (e) 120°C 无催化; (f) 120°C 催化)

Table 2. The volume fraction (%) of CO at 120°C in different period

表 2. 120°C 不同时刻 CO 体积分数 (%)

t/h	0	24	36	48	72
LTO %	0.00	0.28	0.33	0.57	0.47
CLTO %	0.00	0.44	0.51	0.48	0.50



加氧反应产生的含氧化合物进一步氧化生成过氧化物，断键反应则是过氧化物脱羧分解生成 CO、CO₂、R•、RO•、HO•以及低碳烃类。如图 6 所示，以碳链末端甲基的氧化为例，①~④为加氧反应，⑤和⑥为断键反应。对稠油而言，硫酸镍中起作用的阳离子部分[14] [15]，镍原子中的空轨道与苯环/杂原子结合成键，导致 C-C、C-N、C-S 以及 C-O 键能减弱，结合气体分析，稠油低温催化氧化后有利生成 CO、CO₂，说明催化剂促进断键反应进行。

3.3. 稠油组成变化分析

由于 80°C 与 100°C 低温氧化程度较低，因此对 120°C 反应前后油样进行族组分(SARA)分析，各组分质量分数(%)测试结果如表 3 所示，饱和烃、芳烃含量下降，沥青质含量增加，这是由于原油低温氧化后，饱和烃和芳烃转化成沥青质[11] [12] [13]，加入催化剂相对未加催化剂，饱和烃含量较高，沥青质含量较低，表明催化剂在低温氧化初期抑制饱和和烃转化为沥青质。

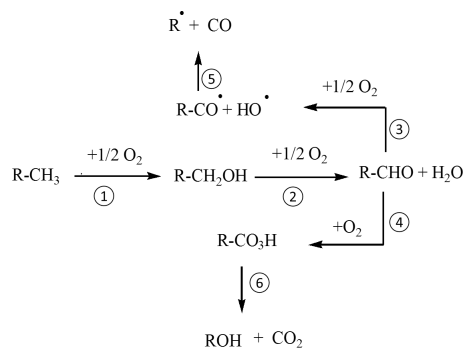


Figure 6. LTO processes of crude oil

图 6. 低温氧化过程

Table 3. Four components content in the oil samples

表 3. 原油族组分组成

油样	饱和烃%	芳烃%	胶质%	沥青质%
原样	21.33	25.37	22.28	31.02
LTO	15.62	14.81	20.89	48.68
CLTO	17.80	15.88	23.12	43.20

4. 实验结果与讨论

通过对新疆稠油进行低温催化氧化研究，结果表明：

1) 在 LTO 过程，硫酸镍具有催化效果，可以降低 LTO 反应活化能、促进 O_2 消耗、增加 CO_2 产出；催化作用明显降低 LTO 初始反应温度，扩大了 LTO 反应温度区间，对较低温度的油藏注空气开采具有重要意义。

2) 经 LTO 机理分析，加入催化剂， CO 及 CO_2 含量增加，说明其可促进断键反应进行；对稠油组分，催化过程降低了氧化产生的沥青质含量，有利于稠油品质的改善。

资助信息

国家重大专项“稠油/超稠油开发关键技术” (2016ZX05012)。

参考文献 (References)

- [1] 鲍鹏程, 韩晓强, 马月琴, 等. 重度原油注空气低温氧化过程研究[J]. 化学研究, 2013, 24(4): 349-354.
- [2] 蒋海岩, 袁士宝, 李杨, 等. 稠油氧化阶段划分及活化能的确定[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2016, 38(4): 136-142.
- [3] Kok, M. and Karacan, C. (2000) Behavior and Effect of SARA Fractions of Oil during Combustion. *SPE Reservoir Evaluation Engineering*, **3**, 380-385. <https://doi.org/10.2118/66021-PA>
- [4] Wang, J.X., Wang, T.F., Feng, C.M., et al. (2015) Catalytic Effect of Transition Metallic Additives on the Light Oil Low-Temperature Oxidation Reaction. *Energy Fuels*, **29**, 3545-3555. <https://doi.org/10.1021/ef5023913>
- [5] Pu, W.F., Yuan, C.D., Jin, F.Y., et al. (2015) Low-Temperature Oxidation and Characterization of Heavy Oil via Thermal Analysis. *Energy Fuels*, **29**, 1151-1159. <https://doi.org/10.1021/ef502135e>
- [6] Pu, W.F., Liu, P.G., Li, Y.B., et al. (2015) Thermal Characteristics and Combustion Kinetics Analysis of Heavy Crude Oil Catalyzed by Metallic Additives. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **54**, 11525-11533. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02937>
- [7] Jia, H., Liu, P.G., Pu, W.F., et al. (2016) *In Situ* Catalytic Upgrading of Heavy Crude Oil through Low-Temperature

Oxidation. *Petroleum Science*, **13**, 476-488. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0113-6>

- [8] Yang, S.M., Wu, L.B., Lu, Y., *et al.* (2015) Effect of Catalyst on Low Temperature Oxidation of Crude Oil. *Chemical Research*, **26**, 515-518.
- [9] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 79-117.
- [10] Ren, S.R., Greaves, M. and Rathbone, R.R. (1999) Oxidation Kinetics of North Sea Light Crude Oils at Reservoir Temperature. *Chemical Engineering Research Design*, **77**, 385-394. <https://doi.org/10.1205/026387699526368>
- [11] 桂玢, 王艳芳, 张鑫, 等. 原油空气氧化前后多环芳烃组分的气相色谱质谱分析[J]. 化学研究, 2010, 21(3): 75-79.
- [12] 程月, 张恣, 袁鉴, 等. 低温氧化对原油组成的影响[J]. 化学研究, 2007, 18(1): 67-69.
- [13] 秦佳, 周亚玲, 王清华, 等. 注空气轻质原油低温氧化油气组分变化研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2008, 27(5): 111-113.
- [14] Ramirez, G., Mamora, D., Nares, R., *et al.* (2007) Increase Heavy-Oil Production in Combustion Tube Experiments through the Use of Catalyst. *Society of Petroleum Engineers*, Article ID: 107946.
- [15] Ramirez, G., Hernandez, P., Cabrera, R., *et al.* (2008) Increase Oil Recovery of Heavy Oil in Combustion Tube Using a New Catalyst Based on Nickel Ionic Solution. *Society of Petroleum Engineers*, Article ID: 117713.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org