文章编号:1673-5005(2010)04-0146-06

催化水热裂解对重油沥青质ζ电势的影响

易玉峰1,李术元1,丁福臣1,2

(1. 中国石油大学 化学工程学院,北京 102249; 2. 北京石油化工学院 化工系,北京 102617)

摘要:从辽河重油中分离出沥青质,以环烷酸铁作催化剂,考察沥青质在不同反应温度下的催化水热裂解反应;用元 素分析、VPO 平均相对分子质量、¹H 和¹³C—NMR 等手段评价沥青质反应前后的性质变化,用纳米粒度及ζ电势分 析仪考察沥青质的胶体粒径和ζ电势的变化。结果表明:催化水热裂解反应后,沥青质的氢、碳摩尔比(*n*_H/*n*_c)减 小,相对分子质量增大,沥青质的芳香度增大,极性增强,沥青质的ζ电势为负值,随着反应深度的增加,沥青质的ζ 电势绝对值增大;经轻微催化水热裂解反应后,沥青质的胶体粒径减小,随着反应温度的升高,胶体粒径增大。 关键词:催化裂解;重油;沥青质;环烷酸铁;胶体粒径;ζ电势

中图分类号:0 647.11; TE 626.8 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2010.04.029

Influence of catalytic aquathermolysis on ζ potential of heavy oil asphaltenes

YI Yu-feng¹, LI Shu-yuan¹, DING Fu-chen^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. School of Chemical Engineering in Beijing Institute of PetroChemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Asphaltenes were separated from Liaohe heavy oil. Catalytic aquathermolysis of asphaltenes was investigated using iron naphthenate as catalysts at different temperature. Before and after aquathermolysis, the properties of the asphaltenes were compared by means of elemental analysis, VPO averaged relative molecular mass, ¹H and ¹³C—NMR. Changes of diameter of colloidal granule and ζ potential of the asphaltenes were measured by the apparatus of nano granule and ζ potential tester. The results show that after the reaction, the mole ratio of H and C in asphaltenes decreases, and the relative molecular mass of the asphaltenes increases. From the results of averaged structural parameters, it is found that the aromaticy of the asphaltenes is augmented. ζ potential of the asphaltenes is negative, whose absolute value increases with the reaction degree increasing. The colloidal granule diameter of the asphaltenes decreases after slight aquathermolysis, but it increases with the reaction temperature rising.

Key words: catalytic cracking; heavy oil; asphaltenes; iron naphthenate; diameter of colloidal granule; ζ potential

重油黏度高,在地层中流动阻力大,常用蒸汽吞 吐和蒸汽驱等热采方法开采。在蒸汽开采过程中, 重油不仅发生物理变化,而且还会发生化学反应。 对于重油水热裂解反应^[1],科研人员在催化剂^[2-5]、 供氢剂^[6-7]和反应机制^[2,8-9]等研究中取得了很大进 展。重油是个复杂的胶体体系,重油胶体体系中的 分散相是沥青质,分散介质由芳香分和饱和分共同 构成,吸附层是胶质^[10]。胶体的一个重要性质是电 性质,重油分子中含有大量的杂原子,使重油胶粒带 有一定的电荷。重油的胶体性质尤其是电性质对其 开采、输送和后续加工利用有重要的影响。ζ电势 是衡量胶体体系电性质的重要概念,对于原油胶体 体系^[10-13]和油水界面^[14-20]的稳定性都有重要影响。 笔者根据重油极性不同,将中国辽河油田重油分离 成饱和分、芳香分、胶质和沥青质,在分散型铁催化 剂的作用下,考察沥青质的催化水热裂解反应及反

基金项目:国家自然科学基金项目(40472061)

作者简介:易玉峰(1974-),男(汉族),湖南益阳人,博士研究生,研究方向为稠油降黏开采。

应深度对ζ电势及胶体粒径的影响。

1 实 验

1.1 辽河重油的性质

辽河高升重油水的质量分数为 2.40%。元素 质量组成中,碳、氢、氧、氮、硫分别为 84.81%, 12.05%,2.10%,0.55%,0.49%。金属元素中钙、 镍、铁、锰的质量分数分别为 524×10⁻⁶,125×10⁻⁶,48 ×10⁻⁶,18×10⁻⁶。

稠油的密度测定参照国标 GB/T 1884-2000,用 密度计法测定 15.6 ℃下的相对密度(*d*),然后换算 出相关的 ρ(API):

 $\rho(API) = 141.5/d - 131.5.$

原料的 ρ(API) 为 10.37,水热催化裂解反应后 为 11.68。原料的残炭值为 6.8%,反应后为 6.2%。 原料的灰分为 0.008 5%,反应后为 0.009 2%。

依据 ASTM D5307-97 标准,利用美国 Agilent 公司 6890 型气相色谱仪对辽河稠油进行模拟蒸馏,结果见图 1。



图1 稠油的模拟蒸馏

Fig. 1 Simulation distillation of heavy crude oil

由图 1 可知, 辽河稠油的初馏点(*T*_{IBP})为 213 ℃, *T*_{IBP}~250 ℃的汽油馏分的质量分数不足 3%, 250~350 ℃的柴油馏分仅有 13%, 沸点大于 350 ℃ 的常压渣油达到了 85%, 而沸点大于 500 ℃的减压 渣油含量超过了 40%。

1.2 辽河重油的分离

采用液固色谱法分离辽河重油。将约20g的 重油溶于400mL正戊烷中,加热回流1h,静置1h, 过滤(使用英国Whatman公司定量滤纸,最大滤过 直径6~12μm),将滤纸上的残留物用更多滤纸包 裹,在索氏抽提器中用300mL正戊烷抽提12h,将 沥青质抽提到滤纸上,滤液为正戊烷可溶质。

将 0.075 ~ 0.150 mm 的层析用中性氧化铝在 550 ℃下灼烧 4 h,加入质量分数约 1% 的水以降低 其吸附能力;将处理好的中性氧化铝装填到内径 2 cm、长 2 m 的带夹套、底端装有活塞旋钮的玻璃柱 中,玻璃柱夹套中通人 50 ℃恒温水;将正戊烷可溶 质溶于石油醚后倒入玻璃柱中,依次分别用 600 mL 石油醚、苯和体积比1:1的苯-乙醇混合物冲洗玻璃 柱,分别冲洗出饱和分、芳香分和胶质;蒸掉溶剂,分 别得到饱和分、芳香分和胶质。

1.3 沥青质的水热裂解反应

将约5g沥青质加入带电磁搅拌器的500 mL 不锈钢反应釜中。分别加入50 mL环己烷作供氢剂 (其中含0.1%环烷酸铁)和50 mL蒸馏水,通氮气 10 min将其中的空气置换掉,升温到设定温度,120 次/min搅拌速度下反应48 h,降低温度,使裂化气 通过干燥剂后,收集裂化气和油样。

1.4 分析和计算方法

采用上海天美公司 GC7890 型气相色谱仪分析 裂解气中氢气的含量,5A 分子筛填充柱,氮气作载 气,TCD 检测。裂解气中其他组分的含量用美国 Agilent 公司 6890/5973 型气相色谱-质谱联用仪分 析,Abel 毛细管色谱柱 AB-5MS(60 m×0.25 mm× 0.25 μm),EI 源,MSD 检测器,高纯氦为载气。

将除去水的油样在80℃下真空干燥24h,除去 环己烷,称重,用减差法计算裂解气质量,并用下式 计算裂解气收率(y_c):

$$y_{\rm G} = m_{\rm G}/m_0. \tag{1}$$

式中, m_G , m_0 分别为裂解气和原料沥青质的质量, g_o

用滤纸包裹约2g油样,在索氏抽提器中用80 mL甲苯抽提12h,得到甲苯不溶物(即焦炭),用下 试计算焦炭收率(γ_c):

 $y_{\rm C} = m_{\rm C}/m_0$.

式中,mc为焦炭质量,g。

对经甲苯抽提后的油样进行分离,得到饱和分、 芳香分、沥青质和胶质,分别计算饱和分、芳香分和 胶质的收率:

 $y_{\text{Sat}} = m_{\text{Sat}}/m_0; y_{\text{Aro}} = m_{\text{Aro}}/m_0; y_{\text{Res}} = m_{\text{Res}}/m_0.$ 式中, $y_{\text{Sat}}, y_{\text{Aro}}, y_{\text{Res}}$ 分别为饱和分、芳香分和胶质的收 率; $m_{\text{Sat}}, m_{\text{Aro}}, m_{\text{Res}},$ 分别为油样中饱和分、芳香分和胶 质的质量, g_o 沥青质的转化率(x)按下式计算:

 $x = (m_{0-}m_{Asp})/m_0.$

式中,*m*_{Asp}为产物油样中沥青质的质量,g。严格地 说,定义的转化率 *x* 并非通常概念的转化率,因为原 料沥青质可以转化为极性更强的次生沥青质,反应 中产生的芳烃和胶质也可能通过二次反应再转化为 沥青质^[21]。因此,在一定程度上,该转化率反映了 沥青质的反应深度。

采用蒸气压渗透(VPO)法在美国 UIC 公司 833

型相对分子质量测定仪上测定沥青质的相对分子质量,甲苯作溶剂,蔗糖醋酸纤维素(相对分子质量 678.6)作标准物。采用美国热电公司 FLASH-EA1112型元素分析仪对沥青质进行元素分析。采 用美国 Varian 公司 INOVA500型核磁共振(NMR) 仪进行¹³C NMR和¹H NMR表征。ζ电势和胶体粒 径测试方法参照文献[12],将50 mg沥青质溶于15 mL乙醇后在超声波中分散20 min,将1.5 mL该悬 浮物加入100 mL3次去离子水溶解的0.001mol/L 的 NaNO₃中,25 ℃下在美国 Beckman 公司 Delsa Nano AT 纳米粒度及ζ电势分析仪上测定其ζ电势 和胶体颗粒直径。

2 结果分析

2.1 不同温度下的催化水热裂解反应

沥青质的催化水热裂解反应(反应温度 160~ 320 ℃,反应时间 48 h)转化率和各气体组分产率见 图 2。由图 2 可知:较低温度下,沥青质也会发生一 定程度的水热裂解反应,其转化率约 7%;反应温度 为 320 ℃时转化率达 18.5%,表明随着温度的升 高,反应深度加深;当反应温度由 280 ℃升高到 320 ℃,转化率增大而芳烃的收率下降,表明温度升高到 320 ℃,二次反应加剧生成的芳烃可再转化为别的 产物。沥青质可转化为裂化气、饱和烃、芳烃、胶质 和甲苯不溶物。由于重油组成复杂,直接使用重油 进行催化水热裂解反应不可能发现沥青质还会转化 为胶质的规律,而单独使用沥青质进行催化水热裂 解反应对于研究其反应特征更具有针对性。





for asphaltenes at different temperature

本文中使用环烷酸铁作催化剂。Sergio^[22]报 道,铁可直接与沥青质中的杂原子(氮、硫)作用形 成金属配合物。其中活性最强的是 C—S 键。Enkhsaruul^[23]报道了负载 10% 铁于多孔分子筛 SBA-15 上的催化剂催化石油沥青质等重组分的加氢裂解反 应,表明分散型的铁催化剂可促进沥青质等重组分加 氢反应。分散的铁催化剂能与沥青质中的杂原子结 合形成配合物,参与了沥青质的水热裂解反应。

沥青质催化水热裂解反应后的裂化气组成见表 1。由表1可知,裂化气中可能有H,,CO,CO,,H,S, CH4,C,H6和C2H4等。沥青质在一定温度下将发 生裂解、缩合和氢转移反应,生成的产物还可发生二 次反应生成气体和焦炭。其中发生的重要反应有: (1)C--C和C---H键断裂,(2)与金属或杂原子相 连的 C-S,C-N 和 C-O 键断裂,(3) 芳构化,(4) 烷基化,(5)缩合,(6)加氢-脱氢-氢转移反应等。 沥青质的水热催化裂解反应属于典型的平行顺序反 应,不同条件将有利于不同类型的反应。由表1可 知:随着反应温度的升高,C3,含量降低,CO,升高, 表明缩合反应的趋势加剧:160 ℃反应时,气体产品 中没有 H, 和 CO, 随着反应温度的升高, 气体产物 中的H2和CO的量增多,到280℃时增大到最大 值,温度升高到 320 ℃, H, 和 CO 的量又开始减小, 而 CO, 的量增大,表明此时的温度条件适合水气变 换反应和氢转移反应的发生。

表1 不同反应温度下沥青质反应气体产品组成

 Table 1
 Gas product compositions for aquathermolysis

 of asphaltenes at different temperature

温度	产品体积分数 φ/%							
<i>T/°</i> ℃	H_2	CO	CO_2	H_2S	CH_4	$\mathrm{C_2H_6}$	$\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}$	C ₃₊
160	0	0	10.28	0.12	42.30	21.80	16.80	8.70
200	0.31	0.25	16.58	0.26	40.40	20.90	14.60	6.70
240	0.74	0.88	20.10	0.28	39.20	20.20	14.40	4.20
280	1.10	1.30	24.10	0.20	37.20	19.60	13.70	2.80
320	0.93	1.01	27.14	0.28	39.34	14.20	14.90	2.20

2.2 元素组成

沥青质催化水热裂解反应前后元素组成的变化 见表2。

表 2 元素分析

Table 2 Results of elemental analysis

巨声险仍		n /n				
反应则权	С	Н	0	Ν	S	$n_{\rm H}$ / $n_{\rm C}$
反应前	85.51	8.97	2.22	0.84	2.46	1.26
160 ℃反应后	86.03	8.79	2.05	1.07	2.06	1.23
320 ℃反应后	87.25	8.53	1.92	1.24	1.06	1.17

由表 2 可知,催化水热裂解反应后,沥青质的 氢、碳摩尔比 $(n_{\rm H}/n_{\rm C})$ 、氧含量和硫含量略有下降, 主要归因于挥发性组分 CO, CO₂, H₂S 和轻烷烃的 释放。反应后,沥青质具有相对低的 $n_{\rm H}/n_{\rm C}$,主要是 由于脱烷基和缩合芳香结构增加及其脂肪侧链数量 和长度减少,因为脂肪质量具有相对高的 $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ 。

2.3 相对分子质量

平均相对分子质量是表征沥青质的一个重要参

数。然而,由于其多分散性,异质性以及所导致的容易缔合,测量其相对分子质量是困难的。由于沥青质的独特结构,采用不同方法测量的沥青质的相对分子质量可能相差几个数量级^[24]。本研究中选用 VPO 法来测量沥青质相对分子质量。反应前后沥青质的相对分子质量见图 3。一般来说,脱烷基以及支链脂肪链的缩短将使沥青质胶质的相对分子质量减小,但由图 3 可知,反应后沥青质的相对分子质量有增大的趋势,沥青质的相对分子质量由 2710 增加到 3953。这可能是由于沥青质部分缔合的结果,表明经过催化水热裂解反应后沥青质的极性增强。



图 3 不同温度反应后沥青质的相对分子质量 Fig. 3 Relative molecular weight of asphaltenes after aquathermolysis at different temperature

2.4 平均结构参数

沥青质是复杂的分子,被认为具有缩合的多芳 香核以及与之相连的烷基侧链^[25],由于其化学复杂 性,很难知道确切的化学结构。表征沥青质的分子 平均结构是理解其性质的基础。通常用核磁共振数 据来计算沥青质和胶质总的结构参数^[25-26]。使用 NMR 可解释芳香度、每个烷基侧链的平均碳原子 数、芳香环的取代比例以及芳香环数等。

结合元素分析和相对分子质量测定结果,用¹³C 和¹H-NMR 数据计算的沥青质和胶质的结构参数 见表3。320 ℃催化水热裂解反应后,沥青质芳香度 增加。沥青质的芳香环数由7.92 增加到13.77,表 明沥青质有一定程度的聚并。芳香度的增加一定程 度上是由于脱烷基造成的。

表3 平均结构参数

Table 3 Average structural parameters

后亡队队	占总碳质量分数 w _c /%						
及应所按	芳香碳	环烷碳	饱和碳	芳香环数	环烷环数		
反应前	0. 52	0. 29	0.19	7.92	4.04		
160 ℃反应后	0.52	0.3	0.18	8.88	6.73		
320 ℃反应后	0.55	0.28	0.17	13.77	6.22		

2.5 反应温度对ζ电势和胶体粒径的影响

 ζ电势由微粒表面电荷和周围溶液环境条件共同决 定,其值不仅与微粒表面的电化性质相关,还受周围 溶液环境因素的影响,例如 pH 值^[15]、离子强度^[17]、 表面活性剂^[16]等。考察了相同条件下,催化水热裂 解反应深度不同的沥青质的ζ电势变化趋势,间接 评价催化水热裂解反应对重油胶体稳定性的影响。 结果见图4。



由图 4 可知,沥青质的 ζ 电势为负值。随着反 应深度的增加,沥青质的 ζ 电势增大。综合前文的 结果看,水热裂解反应使沥青质的 n_H/n_c 下降,相对 分子质量增大,芳香度增高,沥青质的极性增大,使 沥青质有部分聚集的倾向。通常分散相电荷产生的 原因有电离、吸附和摩擦接触 3 种方式^[14]。沥青质 极性的增强可使可电离物增多,吸附能力增强,摩擦 接触产生电荷的几率增大,因此导致 ζ 电势增大,这 与彭勃等^[20]所报道的规律类似。

沥青质在分散体系中粒子尺寸可采用小角 X 射线散射、小角中子散射[27]、激光粒度仪、隧道扫描 电镜、荧光去极化、流变学等技术进行测定^[28-30]。 用激光粒度仪考察了催化水热裂解反应深度不同的 沥青质的胶体粒径变化趋势,结果见图 5。由图 5 可知,在实验条件下,沥青质的胶体粒径介于2~9 nm,这一结果与文献值吻合^[27-30]。经轻微的水热裂 解反应,沥青质胶体粒径随着反应深度的增加而增 大。这是由于在反应温度相对缓和的条件下,沥青 质外围的长侧链断裂,导致沥青质胶粒粒径有所减 小,随着反应温度的提高,沥青质的缩合反应加剧, 沥青质的极性增强,导致其粒径增大。晏德福[31]认 为,沥青质的结构存在单元片(1.2~2.0 nm)、缔合 束(3.0 nm)、胶束(5.0 nm)、超胶束(10~15 nm)、 簇状物(200~200 nm)和絮凝体(1000~20000 nm) 6个层次。可知沥青质通过一定程度的催化水热裂 解反应后,其粒径仍然处在晏德福说的胶束层次。

虽然测试条件与沥青质在重油中的赋存条件不 一样,但胶体化学性质的演变规律应当是一致的,因



图 5 不同温度反应后沥青质的胶体粒径



为重油胶体体系的分散相即沥青质。经历一定程度 的催化水热裂解以后,沥青质的ζ电势绝对值增大, 胶体稳定性增大。因此可以预测,重油经历水热裂 解反应后胶体稳定性也将增大。

3 结束语

单独使用沥青质进行催化水热裂解反应对于研究反应规律更具有针对性。沥青质可转化为气体产物、饱和分、芳香分、胶质以及甲苯不溶物(焦),反应产物中的沥青质的化学结构与原料的不同。反应后,沥青质氢、碳摩尔比减小,平均相对分子质量增大,沥青质芳香度增加。沥青质的ζ电势是负值。经过催化水热裂解反应,沥青质的ζ电势增大。轻微催化水热裂解反应下,其胶体粒径减小,随着反应温度的增加,胶体粒径增大。一定程度的水热裂解反应对提高重油的胶体稳定性是有益的。

参考文献:

- HYNE J B, GREIDANUS J W. Aquathermolysis of heavy oil [J]. Rev Tec Intevep, 1982, 2(2): 87-94.
- [2] CESAR O, EDUARDO F, ALFREDO M. Use of a dispersed iron catalyst for upgrading extra-heavy crude oil using methane as source of hydrogen [J]. Fuel,2003,82: 887-892.
- [3] LI W, ZHU J H, QI J H. Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007,35(2): 176-180.
- [4] 景萍,李清彪,韩梅,等. Ni²⁺和 Sn²⁺改性的 SO₄²⁻/ZrO₂
 固体超强酸催化剂对稠油的降黏性能[J]. 石油化工,
 2007,36(3):237-241.

JING Ping, LI Qing-biao, HAN Mei, et al. Effect of Ni^{2+} and Sn^{2+} modified SO_4^{-2-}/ZrO_2 solid super-acid catalysts on visbreaking of heavy oil[J]. Petrochemical Technology, 2007,36(3):237-241.

[5] FAN H F, LI Z B, LIANG T. Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007,35(1):32-35.

- [6] OVALLES C, HAMANA A, ROJAS I, et al. Upgrading of extra-heavy crude oil by direct use of methane in the presence of water[J]. Fuel, 1995,74(8):1162-1168.
- [7] OVALLES C, VALLEJOS C, VASQUEZ T, et al. Downhole upgrading of extra-heavy crude oil using hydrogen donors and methane under steam injection conditions [J]. Petroleum Science and Technology, 2003,21(1/2):255-274.
- [8] RICHARD P D, WILLIAM C M C, MURRAY R G. Thermal cracking of Athabasca bitumen: influence of steam on reaction chemistry[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(2):671-676.
- [9] BEIGRAVE J D M, MOORE R G, UREENBACH M G. Comprehensive kinetic models for the aquathermolysis of heavy oils[J]. The Journal of Canadian petroleum Technic, 1997, 36(4):38-44.
- [10] 张龙力,杨国华,阙国和. 中东常压渣油热反应样品 zeta 电位的研究[J]. 燃料化学学报,2005,35(1): 125-128.
 ZHANG Long-li, YANG Guo-hua, QUE Guo-he. Study on the zeta potential of Middle East atmospheric residue

on the zeta potential of Middle East atmospheric residue and thermal reaction samples [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005,35(1):125-128.

- [11] 王慧云,方洪波,吴肇亮,等.石油磺酸盐对胜利油田 原油、胶质、沥青质界面性质的影响[J].石油大学学 报:自然科学版,2005,29(2):112-116.
 WANG Hui-yun, FANG Hong-bo, WU Zhao-liang, et al. Influence of petroleum sulfonate on interfacial properties of crude oil, resin and asphaltene from Shengli Oilfield[J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2005,29(2):112-116.
- [12] HILDA P B, DANIEL H M, JAIME L, et al. The zeta potential and surface properties of asphaltenes obtained with different crude oil/n-heptane proportions [J]. Fuel, 2003,82:869-874.
- [13] LI Chuan, WANG Ji-qian, SHI Bin, et al. Effects of active additives on zeta potential of Lungu atmospheric residue [J]. Journal of Fuel Chemistry Technology, 2008,36(1):55-59.
- [14] 徐明进,李明远,彭勃,等. Zeta 电位和界面膜强度对水包油乳状液稳定性影响[J].应用化学,2007,24
 (6):623-627.

XU Ming-jin, LI Ming-yuan, PENG Bo, et al. Effects of strength of interfacial film and zeta potential on oil-inwater emulsion stability[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2007,24(6):623-627.

[15] 范维玉,宫传廷,南国枝,等. 稠油组分油水界面 zeta 电位及其影响因素[J]. 石油大学学报:自然科学版, 2003,27(4):116-119.

· 151 ·

FAN Wei-yu, GONG Chuan-ting, NAN Guo-zhi, et al. Zeta potential for heavy crude oil-water system [J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2003,27(4):116-119.

[16] 白金美,范维玉,张铜耀,等. 稠油组分与十二烷基苯 磺酸钠相互作对油水界面 zeta 电位的影响[J]. 精细 化工,2008,25(2):151-154.

BAI Jin-mei, FAN Wei-yu, ZHANG Tong-yao, et al. Influence of the interaction between heavy crude oil components and LAS on zeta potential of oil-water interface [J]. Fine Chemicals,2008,25(2):151-154.

[17] 刘为清,王慧云,李明远,等.离子强度对孤东4^{*}原油 油滴表面ζ电势的影响[J].西安石油大学学报:自 然科学版,2006,21(6):61-64.

LIU Wei-qing, WANG Hui-yun, LI Ming-yuan, et al. Effect of ion strength on the ζ potential on the surface of the droplets of the crude oil from Gudong Oilfield [J]. Journal of Xi'an Shiyou University(Natural Science Edition), 2006,21(6):61-64.

- [18] 高芒来,孟秀霞.沥青质模型油/MD 膜驱剂溶液的ζ 电势[J].精细化工,2004,24(8):626-630.
 GAO Mang-lai, MENG Xiu-xia. Zeta potential between asphaltene model oil and aqueous solution of molecular deposition filming flooding (MDFF) agent [J]. Fine Chemicals,2004,24(8):626-630.
- [19] 王慧云,李明远,吴肇亮,等.石油磺酸盐、HPAM、pH 值对蒙脱土 zeta 电位的影响[J].应用化学,2005,22 (8):915-917.

WANG Hui-yun, LI Ming-yuan, WU Zhao-liang, et al. Effects of petroleum sulfonate, HPAM and pH value on zeta potential of sodium montmorillonite suspensions [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22 (8):915-917.

[20] 彭勃,李明远,赵锁奇,等. 原油减压渣油馏分的油-水界面性质Ⅲ:伊朗轻质减渣和大庆减渣乳状液的 zeta 电位[J]. 石油学报:石油加工,2006,22(2): 103-108.

> PENG Bo, LI Ming-yuan, ZHAO Suo-qi, et al. Oil-water interfacial properties of vacuum residue fractions from crude oil XI: the zeta potential of model emulsion of vacuum residua fractions from iranian light and Daqing crude oil[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2006,22(2):103-108.

[21] 邓文安,阙国和. 胜利减压渣油胶质热反应生焦特性的研究[J]. 石油学报:石油加工,1997,13(1):1-6.
 DENG Wen-an, QUE Guo-he. A study on characteristic of coke formation about thermal reaction of resins in Shengli vacuum residue[J]. Acta Petrolei Sinica (Pe-

troleum Processing Section), 1997, 13(1): 1-6.

- [22] SERGIO R, IVAN M, MORELLA S, et al. Theoretical modeling of molecular interactions of iron with asphaltenes from heavy crude oil[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006,246:146-153.
- [23] ENKHSARUUL B, YASUO O. Cracking behavior of asphaltene in the presence of iron catalysts supported on mesoporous molecular sieve with different pore diameters [J]. Fuel, 2003,82:1571-1577.
- [24] SOPHIE B, CRISTIANE C G, KOYO N, et al. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen[J]. Fuel, 2006,85:1-11.
- [25] TREJO F, ANCHEYTA J, MORGAN T J, et al. Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD[J]. Energy & Fuels,2007,21:2121-2128.
- [26] HIROYUKI S, FUMIO K. Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization [J]. Energy & Fuels, 2000, 14:980-985.
- [27] KEITH L, GAWRYS P, MATTHEWS S, et al. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation [J]. Petroleum Science and Technology, 2003,23(3/4):461-489.
- [28] 张会成,颜涌捷,孙万付,等. 渣油亚组分及其形成的 胶粒颗粒尺寸的研究[J]. 石油学报:石油加工, 2002,22(6):92-97.
 ZHANG Hui-cheng, YAN Yong-jie, SUN Wan-fu, et al. Study on sub-fractions of residue and their micellar particle size [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2002,22(6):92-97.
- [29] 王治卿,王宗贤,郭爱军,等. 渣油中沥青质分子颗粒
 尺寸及其胶粒模型研究[J]. 燃料化学学报,2004,32
 (4):429-434.

WANG Zhi-qing, WANG Zong-xian, GUO Ai-jun, et al. Molecular size and micellar particle size of asphaltene in vacuum residues [J] Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(4):429-434.

- [30] 杨朝和,徐春明,杜峰,等. 重质油宏观尺寸表征的初步研究[J]. 石油学报:石油加工,1998,14(3):6-9.
 YANG Chao-he, XU Chun-ming, DU Feng, et al. Primary study on the macroscopic size characterization of heavy oil [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1998,14(3):6-9.
- [31] JOHN P Dickie, TEH Fu Yen. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods[J]. Anal Chem, 1967,39(14):1847-1852.

(编辑 刘为清)