

稠油催化耦合反应降粘研究及其发展趋势



付伟¹, 张望远², 周志超², 陈刚^{2,3,*}

¹ 中石化新疆新春石油开发有限责任公司, 新疆维吾尔自治区塔城地区 834700

² 西安石油大学陕西省油气田环境污染控制技术与储层保护重点实验室, 陕西西安 710065

³ 西安石油大学油气田化学陕西省高校工程研究中心, 陕西西安 710065

摘要: 针对目前化石能源的日益消耗, 储量大、分布广的稠油作为重要的非常规油气资源, 其勘探和开发受到越来越多的关注。但由于稠油中重质组分含量高导致其粘度大、流动性低、品质差, 使得其开采、运输和加工面临重重技术困难。因此, 提高稠油采收率的关键在于降低其粘度, 提高其流动性, 改善其品质。目前常规开采稠油的为蒸汽吞吐和蒸汽驱以及在此基础上的稠油原位改质降粘, 考虑到开采成本研究了稠油水热催化裂解开采技术, 然而, 这些研究大多仅停留在催化降粘剂的制备及其应用层面, 仍缺乏对其具体的降粘机理的深入系统研究。因此, 对于在醇-水重整反应提供丰富活性氢的基础上, 利用储层原位活性矿物与外源金属配合物超分子作用催化稠油高效水热裂解的裂解机理对于设计高效稠油降粘催化剂的应用具有十分重要的理论价值和现实意义。

关键词: 稠油降粘; 耦合反应; 重质组分; 采收率

DOI: 10.57237/j.jest.2023.02.002

Research and Development Trend of Viscosity Reduction by Catalytic Coupling Reaction of Crude Oil

Fu Wei¹, Zhang Wangyuan², Zhou Zhichao², Chen Gang^{2,3,*}

¹ Sinopec Xinjiang Xinchun Petroleum Development Co., Ltd., Tacheng 834700, China

² Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China

³ Shaanxi University Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China

Abstract: In view of the increasing consumption of fossil energy, heavy oil with large reserves and wide distribution, as an important unconventional oil and gas resource, has attracted more and more attention in its exploration and development. However, due to the high content of heavy components in heavy oil, its viscosity is high, its fluidity is low, and its quality is poor. Therefore, the key to enhance heavy oil recovery is to reduce its viscosity, improve its fluidity and

基金项目: 国家自然科学基金项目《内外源超分子协同催化稠油原位改质新策略》(51974252).

*通信作者: 陈刚, gangchen@xsyu.edu.cn

收稿日期: 2023-02-18; 接受日期: 2023-03-17; 在线出版日期: 2023-03-28

<http://www.energysci-tech.org>

improve its quality. At present, steam huff and puff, steam flooding and in-situ upgrading and viscosity reduction of heavy oil are the conventional methods for heavy oil recovery. Considering the production cost, the hydrothermal catalytic cracking technology for heavy oil recovery is studied. However, most of these researches only focus on the preparation and application of catalytic viscosity reducer, and there is still a lack of in-depth and systematic research on its specific viscosity reduction mechanism. Therefore, on the basis of abundant active hydrogen provided by alcohol water reforming reaction, it is of great theoretical value and practical significance to design the application of high-efficiency heavy oil viscosity reduction catalyst by using the super molecular interaction of in-situ active minerals and exogenous metal complexes to catalyze the high-efficiency hydrothermal cracking of heavy oil.

Keywords: Viscosity Reduction of Heavy Oil; Coupling Reaction; Heavy Components; Recovery Rate

1 引言

随着能源需求的不断增加,原油的总储量呈现下滑趋势。根据统计,在 2010 以后全球的原油储量增速出现逐年下降的情况,而 2015 年全年探明原油的储量不但没达到平均增速反而下降。2017 年全球最新探明原油储量 7×10^9 t, 当量增长小于 1%。2018 年作为第一大储油量国委内瑞拉探明储油量超过 3×10^{11} t, 占全球储油量的 14.35%[1]。中国储油量位居世界第 7 位, 预计资源量可达 300×10^8 t 以上, 约占全球石油总储量的 15%[2, 3]。但是由于开采技术与效益等各方面原因, 石油企业均选择优先开采粘度较低、底层较浅、较易开采的油田, 这便导致了稠油在油田储量中不断增加。根据数据显示, 2019 年的全球稠油储量约为 8150 亿吨, 占世界剩余石油的 70% 以上[4, 5]。石油输出国组织 (OPEC) 预测, 到 2040 年, 石油需求将达到每天 1.111 亿桶, 与当前数据相比增长 23.1%。同时, 传统轻质油的消耗导致了这些资源储量的下降。目前, 中国已发现原油厚度小于 6 米, 黏度大于 5×10^4 mPa·s 的薄储层超稠油储量超过 7 亿吨[6]。但由于低品位油藏原油黏度高、开采技术有限且薄储层散热快等诸多原因, 薄储层超稠油一直很难被有效利用。因此稠油开采技术的开发变得尤为重要。

稠油或者重质油的划分依据主要为在油层条件下, 黏度小于 50mPa·s 或脱气后黏度大于 100mPa·s 的原油或者 API 重度 ($\text{API}=141.5/(\text{相对密度 } 60/60^\circ\text{F})-131.5$) 小于 20℃[7]。稠油与一般轻质原油相比组分更为复杂, 由饱和烃、芳香烃、胶质和沥青四组分组成, 重质组分 (胶质、沥青质) 作为原油中含量较高且成分复杂、平均分子量大, 故而大部分含有芳烃组分和稠环芳烃组分这便大大的增加了分子之间的 π - π 相互作用力。同时, 胶质和沥青质中含有大量的杂原子基团增大了分子间的极性以及氢键的作用。由于稠油分子内部和分子间有

着较强的分子间作用力, 导致其粘度大, 流动性差, 这给稠油的开采、运输、炼制带来了重重阻碍。因此, 降低稠油粘度并改善其品质将大大提高对稠油资源的利用[8]。

2 稠油资源分布与开采技术

在世界稠油油藏中, 有 70% 是由沥青和重质油组成的, 由于重质油的开采与常规开采相比, 存在更多的问题例如高粘度甚至不流动, 而胶质、沥青质和长链石蜡是造成原油在储层、井筒中与输送过程流动性变差的主要原因, 高碳/氢 (C/H) 比率和高杂原子含量, 复杂的地层构造也会增加开采难度生产[9]。油田上常用的一些开采技术, 譬如蒸汽驱、蒸汽吞吐和以及 AGD, 这些技术花费的成本都较大, 因为它们在处理过程中要以大量的水和热量来作为动力, 另一方面利用热交换的方法处理过的稠油, 在热量散失后, 粘度会快速反弹, 造成后续的运输和炼制仍是一个复杂的过程; 火烧油层原理上是利用油层自身的能量, 通过向油层中注入空气或其他气体作为燃烧的助燃剂, 引发油层持续燃烧, 生成大量热量以及一些可以降低原油粘度的小分子化合物, 使稠油粘度降低, 流动性能增强, 但是油层的氧化燃烧过程难以控制, 因此这种方法实施起来具有一定的挑战性。冷采在原油降粘研究中也非常实用, 主要分为外场辅助降粘、微生物降粘、掺稀降粘等。油田上常用的一些开采技术, 譬如蒸汽驱、蒸汽吞吐和以及 AGD, 这些技术花费的成本都较大, 因为它们在处理过程中要以大量的水和热量来作为动力, 另一方面利用热交换的方法处理过的稠油, 在热量散失后, 粘度会快速反弹, 造成后续的

运输和炼制仍是一个复杂的过程：火烧油层原理上是利用油层自身的能量，通过向油层中注入空气或其他气体作为燃烧的助燃剂，引发油层持续燃烧，生成大量热量以及一些可以降低原油粘度的小分子化合物，使稠油粘度降低，流动性能增强，但是油层的氧化燃烧过程难以控制，因此这种方法实施起来具有一定的挑战性。

3 稠油资源分布

据统计，世界稠油、超稠油和天然沥青的储量约为 $1000 \times 10^8 \text{t}$ 。稠油资源丰富的国家有加拿大、委内瑞拉、美国、前苏联、中国、印度尼西亚等，其重油及沥青砂资源约为 $4000 \times 10^8 \sim 6000 \times 10^8 \text{m}^3$ （含预测资源量），稠油年产量高达 $1.27 \times 10^8 \text{t}$ 以上。加拿大重油最为丰富，阿尔伯达盆地是主要分布区，有阿萨巴斯卡、冷湖以及和平河等 8 个大油田，地质储量约为 $2680 \times 10^8 \sim 4000 \times 10^8 \text{t}$ 。委内瑞拉 4 个已知重油聚集区，地质储量约为 $490 \times 10^8 \sim 930 \times 10^8 \text{t}$ ，主要分布在波利瓦尔油区、东委内瑞拉盆地及其南部的奥里诺科重油带。美国重油和特重油油田地质储量约 $90 \times 10^8 \sim 160 \times 10^8 \text{t}$ ，克恩河油田是其主要的稠油油田[10, 11]。前苏联地区总的勘探和认识程度较低，约有 200 个特重油油田，重油储量约 $1200 \times 10^8 \text{t}$ 。中国重油沥青资源分布广泛，已在 12 个盆地发现了 70 多个重质油田，预计中国重油沥青资源量可达 $300 \times 10^8 \text{t}$ 以上。目前中国稠油已探明储量 65.5 亿吨，储量最多的是辽河油田，其次是胜利油田、克拉玛依油田和河南油田，海上稠油集中分布在渤海地区。稠油储量最多的是东北的辽河油区，其次是东部的胜利油区，西北是新疆克拉玛依油区。储集层深度一般埋深小于 2000m，其中深度大于 800m 的稠油储量约占已探明储量的 80%，约有一半油藏的埋深在 1300~1700m。最近几年，在吐哈盆地发现稠油油藏深度达 2700~3200m。

3.1 稠油降粘技术研究现状

目前，国内外已经研究并应用了若干个较为成熟的稠油开采方法，主要分为 ASR 方法与 EOR 方法两大类，蒸汽吞吐和蒸汽驱为常规且目前世界上较为普遍的开采技术，同时还包括水平井/分枝井/复杂结构井开采技术、水动力学方法开采技术、注溶剂萃取重油技术、注气（非）混相驱、物理法采油技术、电磁加热技术、微生物调剖技术，水热裂解降粘技术等。根

据温度-粘度的关系，提供了各种外部能源来加热重油，从而减轻了重油的流动和从地下的抽出[12]。在重油生产中，主要的和次要的采油业以冷油生产和注水为主，例如加拿大的油砂，委内瑞拉的重油和英国的大陆架。该方法对于开采普通稠油效果显著，但对特超稠油的开采却具有很大的局限性。因此，从石油化工生产中的催化裂解技术受到了巨大的启发便提出了稠油水热裂解加氢催化的降粘方法，它是在注蒸汽技术的基础上，伴随蒸汽给予油层适量的催化剂及其它助剂，使稠油中的重质组分在水热条件下实现地下催化裂解，从而降低稠油粘度使其易于采出。典型的热能回收包括蒸汽辅助重力排水，循环蒸汽增产和现场燃烧。但是，由于供热成本高，二氧化碳（ CO_2 ）排放过多以及后期处理和维护成本高昂，这些技术上成功的方法仍在经济和环境方面都面临挑战[13, 14]。

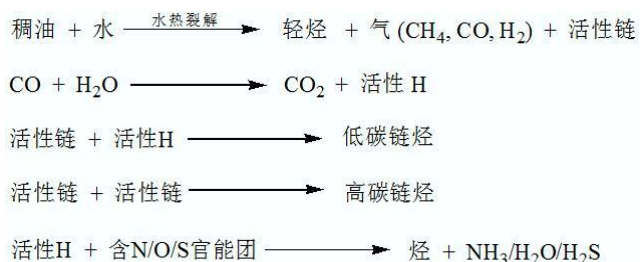
3.2 稠油降粘技术的应用

蒸汽驱、蒸汽吞吐和 SAGD 在油田现场应用过程中都需要消耗大量的水和热量，这无疑会造成成本的提高，另一方面当热量退去后稠油粘度将会大幅反弹，后续的运输和炼制仍是困难重重；而火烧油层则是通过在油层中注入空气或者助燃气通过油层的部分燃烧产生热量和小分子化合物来降低稠油的粘度提高流动性，然而在实施过程中地下油层的氧化燃烧过程相对难以有效控制[15]。冷采主要有外场（微波、声波、磁力）辅助降粘、微生物降粘、掺稀降粘等。微波、声波、磁力等外场辅助降粘限于其对实施条件的限制，目前仍停留在实验室研究阶段，与大规模现场应用还有一定距离；而微生物降粘虽然应用成本不高，但是有效微生物的筛选和培养周期较长，虽然其选择性强但普适性差，目前研究结果还远未达到实际现场应用水平；掺稀降粘是依靠掺稀油溶解稀释复杂的稠油体系降低其粘度，其应用成本较高。尽管目前世界范围内的油藏已采用了多种原地采油技术，但大多数原地采油技术仍存在着扫油效率低、驱油效率低、资金投入高、地层损害严重、环境污染严重等问题[16]。

4 稠油耦合反应技术的研究与应用

4.1 稠油耦合反应技术优势

研究已经发现在稠油的水热裂解反应过程中，可能会发生以下反应：



其中活性氢参与的反应可以将稠油中含有 N/O/S 的高极性组分还原, 转化为低极性组分和相应 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ [17], 从而显著削弱稠油中胶质沥青质间的氢键作用, 达到降粘的目的。醇-水重整反应和油气地球化学的研究成果为这一课题实施提供了十分重要的参考。概括而言, 在醇重整制氢中 (以甲醇为例), 甲醇与水蒸气在一定的温度、压力和催化剂的作用下, 发生甲醇裂解反应和一氧化碳的变换反应, 该反应在复合氧化物、粘土等的催化作用下生成氢和二氧化碳。由于其焓变较低 (49.4kJ/mol), 高于 150°C 即可以反应, 甲醇的单程转化率可达 99% 以上, 已有研究证实该反应过程中大量产生活性氢[18]。因此, 可以将醇-水重整反应和稠油水热裂解反应集成, 利用醇-水重整反应产生的活性氢提高稠油水热裂解反应的降粘效率。建立富氢反应体系并结合储层矿物特征设计制备超分子催化剂实现稠油原位较低温度下的高效裂解降粘的研究至今未见公开报道, 其中有许多亟待解决的科学问题, 主要表现在: (1) 具有应用价值的低成本供氢剂在稠油水热裂解环境中的反应调控机制和供氢效率问题是建立稠油原位较低温度下的高效裂解降粘反应体系的重点; (2) 外源催化剂与储层中矿物组分相互作用机制及其复合物的协同催化机理是实现高效催化剂制备的核心问题。因而, 构建具有丰富活性氢的反应环境, 基于对储层矿物结构的认识, 针对性设计能够通过超分子作用与储层中的活性矿物形成高效催化剂的前体, 才能有效控制水热裂解反应的动力学, 实现稠油原位较低温度下的高效裂解降粘。在醇重整制氢中 (以甲醇为例), 甲醇与水蒸气在一定的温度、压力和催化剂的作用下, 发生甲醇裂解反应和一氧化碳的变换反应, 该反应在复合氧化物、粘土等的催化作用下生成氢和二氧化碳。因此, 可以将醇-水重整反应和稠油水热裂解反应集成, 利用醇-水重整反应产生的活性氢提高稠油水热裂解反应的降粘效率。油气地球化学研究已经表明粘土矿物、碳酸盐、石英等无机矿物对有机质演化成油气具有催化作用[19]。低温阶段粘土矿物中的蒙脱石对有机质 (干酪根) 缩合脱氢作用弱, 对碳-碳键的断裂催化作用明显; Mango 阐明了过渡金属是成油过程中正

烷烃 (加氢) 转化为轻烃和天然气的催化剂。因此, 可以基于储层原位的矿物成分与外源引入的活性成分在储层的结合, 使之同时具备重整产氢和稠油降粘的双重和协同催化作用[20, 21]。

4.2 耦合反应催化剂降粘技术瓶颈

首先, 对于注入化学剂提高降粘效率, 过渡金属盐催化剂中过渡金属盐 (如氯化铁、氯化镍、硝酸钴等) 在水中易受到水质尤其是 pH 值的影响, 而油田注入水一般为中性至弱碱性, 在此 pH 值范围内这些金属离子容易形成沉淀而起不到催化作用。另外一些油溶性催化剂应用虽然较为成熟, 但是同样存在一些问题, 例如该技术需要较高的反应温度 ($280\text{--}300^\circ\text{C}$)、工艺复杂, 必须采用滴入式预先将催化剂分批注入油层, 再配合蒸汽加热使稠油发生部分裂解反应。因此, 从室内研究和实际应用方面依然存在以下两个问题:

- (1) 反应温度高、反应体系中活性氢量少、降粘效率低, 注蒸汽工艺只有在近井油层温度短暂达到 200°C 以上, 稍微远的蒸汽区域基本在 $100^\circ\text{C}\text{--}200^\circ\text{C}$, 而应用最成熟的油溶性过渡金属盐 (如油酸镍、环烷酸镍等) 一般地层温度也需要达到 240°C 以上才能有效地催化稠油裂解。
- (2) 未结合储层中矿物成分特征进行有针对性的研究, 储层中矿物成分复杂。粘土等矿物表面富含羟基, 油溶性过渡金属盐可以通过离子交换、氢键等超分子作用在矿物表面吸附形成复合物, 或者在矿物的催化作用下分解形成其他活性物种, 因此最终在储层中发挥催化作用的活性物种与从地面注入的催化剂并不一致, 这也就导致了室内研究与现场试验的脱节。

4.3 降粘技术研究内容

在稠油水热催化裂解降粘实验中水溶性和油溶性过渡金属催化剂的金属中心在反应后部分转化成纳米/微米氧化物或硫化物颗粒, 而且他们认为这些过渡金属氧化物和硫化物正是稠油水热裂解反应的催化中心。实际上, 含过渡金属的纳米或微米颗粒其表面有大量的活性位点可以与有机化合物发生配位结合从而发生催化反应, 类似有机化合物的分解、异构化、取代、偶联等反应已多见报道[22]。因此, 选择典型的稠油水热裂解体系, 提出“在醇-水重整反应提供丰富活性氢的基础上, 利用储层原位活性矿物与外源金属配合物超分子作用催化稠油高效水热裂解”的研究思路, 建立稠油-水-醇的富氢反应体系, 设计制备粘土基超分子金属配合物催化

剂, 将两者的催化作用有机结合形成协同效应, 实现稠油的低温高效降粘。在此基础上研究稠油-水-醇的反应前后的组成变化和粘土基超分子金属配合物的精细结构, 阐明三组分反应的耦合作用机理, 揭示粘土与金属配合物的超分子作用及其协同催化机制。

5 总结与展望

由于全球能源需求的不断增长和常规或易采原油供应的日益有限, 非常规稠油和超稠油的开发受到广泛关注。尤其是随着油价“寒冬”的到来, 高能耗、低效益的传统热力采油方法难以满足稠油高效开发的需求。稠油耦合反应降粘引入供氢剂, 使得在水热裂解的基础上活性氢也同时参与反应, 从而更进一步削弱稠油中胶质沥青质之间的氢键作用, 达到降粘的目的。催化剂协同耦合反应将含有 N/O/S 的高极性组分转化为低极性组分和相应 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$, 同时破坏一些相对紧密的缔合作用, 这一反应技术对于传统稠油降粘技术具有更进一步的影响与发展。

参考文献

- [1] 叶丹琦. 稠油水热裂解降粘技术的探讨[J]. 石化技术, 2015, 22 (7): 232.
- [2] 张弦, 刘永建, 罗鹏飞, 苗国晶. 水热裂解辅助蒸气吞吐强化辽河油田稠油开采的效果 [J]. 大庆石油学院学报, 2011, 35 (1): 46-50.
- [3] 陈刚, 李小龙, 张洁. 原油组分相互作用对析蜡的影响机理[J]. 石油学报 (石油加工), 2013, 29 (5): 844-850.
- [4] 李崎, 王晓冬, 李秋叶, 杨建军. 稠油降黏技术研究进展及发展趋势[J]. 化学研究, 2018, 29 (5): 441-454.
- [5] Chen G, Zhao W, Ning Y, et al. Reduction of viscosity for heavy oil by aquathermolysis catalyzed by Zn (II) complex in the presence of methanol [J]. *Petroleum Chemistry*, 2016, 16 (6): 183-186.
- [6] Chen G, Zhou Z C, Chen Y K, Zhao X Y, Han Q Q, X T Yin, Y L Zang. Evaluation of crude oil rheology as a comprehensive experimental for the applied chemistry students [J]. *Advances in Social Science Education and Humanities Research*, 2020, 425: 136-143.
- [7] Gu X F, Zhang F, Li Y F, Zhang J, Chen S J, Qu C T, Chen G, Investigation of cationic surfactants as clean flow improvers for crude oil and a mechanism study [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 164: 87-90.
- [8] Chen G, Yuan W H, Bai Yun, et al. Synthesis of pour point depressant for heavy oil from waste organic glass [J]. *Petroleum Chemistry*, 2018, 58 (1): 85-88.
- [9] 张庆, 邓文安, 李传, 吴乐乐. 稠油沥青质的基本化学组成结构与缔合性研究 [J]. 石油炼制与化工, 2014, 45 (6): 20-25.
- [10] 盖平原. 胜利油田稠油粘度与其组分性质的关系研究[J]. 油田化学, 2011, 28 (1): 55-58.
- [11] 展学成, 马好文, 王斌, 谢元, 孙利民, 吕龙刚. 稠油黏度影响因素研究进展 [J]. 石油化工, 2019, 48 (2): 222-226.
- [12] Zhang J, Guo Z, Du W C, et al. Preparation and performance of vegetable oils fatty acids hydroxymethyl triamides as crude oil flow improvers [J]. *Petroleum Chemistry*, 2018, 58 (12): 1070-1075.
- [13] Du W C, Li Y F, Yun B, Zhang J, Zhang R J, Chen G. Synthesis of cyclohexanone-alcohol hemiketals and evaluation as flow improver for waxy crude oil [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2019, 37 (7): 796-803.
- [14] 张宇. 水热裂解反应对稠油粘度影响的实验研究 [J]. 新疆石油天然气, 2017, 13 (3): 56-58.
- [15] 毛金成, 王海彬, 李勇明, 赵金洲. 稠油开发水热裂解催化剂研究进展 [J]. 特种油气藏, 2016, 23 (3): 1-6.
- [16] 张洁, 汤颖. 原油分析新方法——TGA 曲线法及其应用[J]. 油田化学, 2012, 29 (3): 357-360.
- [17] Oki Muraza and Ahmad Galadima. Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development [J]. *Fuel*, 2015, 157: 219-231.
- [18] 李芳芳, 杨胜来, 王欣, 等. 金属镍盐对牛圈湖原油水热裂解催化反应影响因素研究 [J]. 油田化学, 2014, 31 (1): 75-78.
- [19] Chen G, Li Y F, Zhao W, et al. Investigation of cyclohexanone pentaerythritol ketal as a clean flow improver for crude oil [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 133: 64-68.
- [20] Lv S Y, Peng S, R J Zhang, et al. Viscosity reduction of heavy oil by ultrasonic [J]. *Petroleum Chemistry*, 2020, 60 (9): 998-1002.
- [21] Gu X F, Gao L, Li Y F, et al. Performance and mechanism of span surfactants as clean flow improvers for crude oil [J]. *Petroleum Chemistry*, 2020, 60 (1): 140-145.
- [22] 高永刚, 牛增元, 罗忻, 叶曦雯, 张艳艳, 连素梅. 气相色谱-质谱法测定纺织品中喹啉与异喹啉 [J]. 分析测试学报, 2020, 39 (2): 283-286.