

储层原位稠油水热裂解降粘技术研究进展



张舒¹, 杜佳璐², 余依璐², 邓强³, 顾雪凡^{3, 4,*}

¹ 西安石油大油气科技有限公司, 陕西西安 710000

² 西安长庆化工集团有限公司, 陕西西安 710000

³ 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 710000

⁴ 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 710000

摘要: 随着全球人口数量的不断增加, 社会经济的不断发展, 全球对石油资源的年度需求大幅度增加。根据调查结果显示, 稠油资源非常丰富, 约占全球石油总储量的 70% 左右, 远大于传统原油, 因此, 稠油的开采尤为重要。由于常规石油供应有限和石油需求飙升, 中国的石油安全将面临前所未有的挑战。水热裂解工艺是全球成功开采稠油的关键且是经济的降粘技术之一。本文简要介绍了中国稠油资源概况、稠油开采的技术手段和储层原位稠油水热裂解技术的发展, 并详细介绍了水热裂解催化剂的分类和水热裂解降粘机理的研究。最适合的催化剂均含有强活性位点, 这些位点可以破坏稠油中胶质和沥青质的杂原子键, 促使饱和烃和芳香烃含量的增加。最后对目前稠油水热裂解技术存在的问题及今后的发展趋势进行了分析。

关键词: 稠油; 水热裂解; 催化剂; 降粘

DOI: [10.57237/j.cse.2024.01.002](https://doi.org/10.57237/j.cse.2024.01.002)

Research Progress on Reservoir In-situ Viscosity Reduction Technology of Heavy Oil Aquathermolysis

Zhang Shu¹, Du Jialu², Yu Yilu², Deng Qiang³, Gu Xuefan^{3, 4,*}

¹ Xi'an Petroleum Technology Co. Ltd, Xi'an 710000, China

² Xi'an Changqing Chemical Group Co. Ltd, Xi'an, Xi'an 710000, China

³ Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710000, China

⁴ Shaanxi University Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710000, China

Abstract: With the continuous increase of the global population and the continuous development of the social economy, the annual global demand for oil resources has increased significantly. According to the survey results, heavy oil resources are very rich, accounting for about 70% of the world's total oil reserves, much larger than traditional crude oil,

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: 顾雪凡, xuefangu@xsysu.edu.cn

收稿日期: 2023-06-20; 接受日期: 2024-01-15; 在线出版日期: 2024-03-11

<http://www.chemscieng.com>

so the exploitation of heavy oil is particularly important. Due to the limited supply of conventional oil and soaring oil demand, China's oil security will face unprecedented challenges. Aquathermolysis process is one of the key and economical viscosity reduction technologies for successful recovery of heavy oil in the world. This paper briefly introduces the overview of heavy oil resources in China, the technical means of heavy oil exploitation and the development of heavy oil aquathermolysis technology, and introduces in detail the classification of aquathermolysis catalysts and the research on viscosity reduction mechanism of aquathermolysis. The most suitable catalysts contain strong active sites, which can break the heteroatomic bonds of resin and asphaltene in heavy oil and promote the increase of saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon content. Finally, the problems and future development trends of heavy oil aquathermolysis technology are analyzed.

Keywords: Heavy Oil; Aquathermolysis; Catalysts; Viscosity Reduction

1 引言

石油是现代工业的“血液”和经济命脉。随着全球人口数量的不断增加，社会经济的不断发展，全球对石油资源的年度需求大幅度增加。目前，世界各地开发较早的油田经过过度开采其原油产量已急剧下降，油田总体上已进入高含水阶段，传统的轻质原油已被过度消耗，已经很难满足人类对能源的需求。随着经济和社会的发展，到 2025 年全球石油的需求预计将增长 40% 以上，根据美国地质调查局结果显示，稠油资源非常丰富，地质储量约为 8150 亿吨，约占全球石油总储量的 70% 左右，远大于传统原油[1]，主要分布在加拿大、委内瑞拉、俄罗斯、美国和中国。因此，稠油的开采尤为重要[2]。

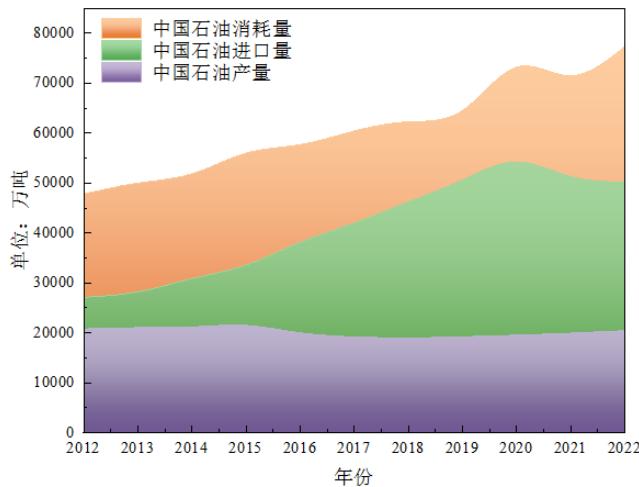


图 1 中国石油产量、消耗量和进口量变化

由于常规石油供应有限和石油需求飙升，中国的石油安全将面临前所未有的挑战。中国作为世界上最大的发展中国家，为了满足对石油的需求，中国政府

将确保稳定的石油供应作为一项重要的国家战略。中国是全球原油进口量最大的国家，随着中国经济的高速发展，其中石油进口量一直保持稳步增长，如图 1 所示，到 2022 年中国的石油进口量已达到 50200 万吨。中国原油的对外依存度持续升高，到 2022 年已达到 71.2%，如图 2 所示。因此，开发非常规原油已被公认为中国抵消其常规石油产量下降的影响并改善其石油安全的重要而现实的选择[3]。

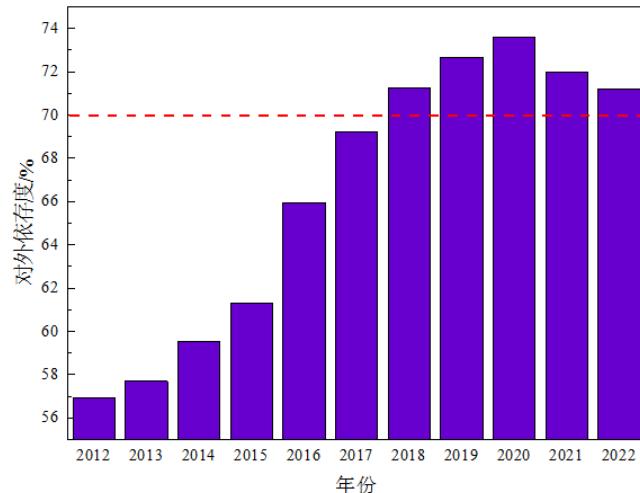


图 2 中国原油对外依存度的变化

由于稠油性质极其复杂，导致稠油的开采存在极大困难[4, 5]，复杂的地层构造也会给稠油开采增加额外的困难。稠油和特稠油的特点是胶质和沥青质含量高，这使石油的运输和精炼变得复杂，并导致稠油精炼产品的成本增加。实际中广泛应用“水热裂解”技术，即在一个较高的温度范围内，用水作为

催化剂，加速稠油分子中的化学键断裂，使得其中重组分部分转化为轻组分，含量降低，导致稠油粘度降低[6, 7]。

目前热采包括蒸汽辅助重力排水、循环蒸汽吞吐和原位燃烧。然而，这些技术成功的方法仍然面临着经济和环境方面的挑战，因为供热成本高，二氧化碳排放过多，后期处理和维护成本高[8]。基于以上问题考虑，研究表明[9]，过渡金属催化剂被广泛应用于稠油水热裂解降粘。再加上稠油本身存在于地层中，与储层矿物充分接触，从而将原始矿物作为内源催化剂更为合适，储层矿物催化剂利用储层矿物中的金属元素，如长石、石英和粘土矿物，以及注入流体中的化学物质，在储层条件下实现催化剂的原位制备、迁移和转化。特别是粘土矿物由于其高比表面积和大量具有催化作用的酸性位点而受到关注。且来源充足，所以使用热水热裂解技术和内外源催化剂同时升级储层中的稠油，是一种很有前途的技术，结合了热回收和原位催化的优点[10-12]。

2 中国稠油资源概况

在中国油气资源中，稠油含量约占石油地质资源的25%，约200多亿吨，其中可采资源量超40亿吨[13]。中国稠油主要分布在胜利油田、辽河油田、塔河油田、吐哈油田和中原油田等地方[14]，其中各区域稠油资源占比，如图3所示。

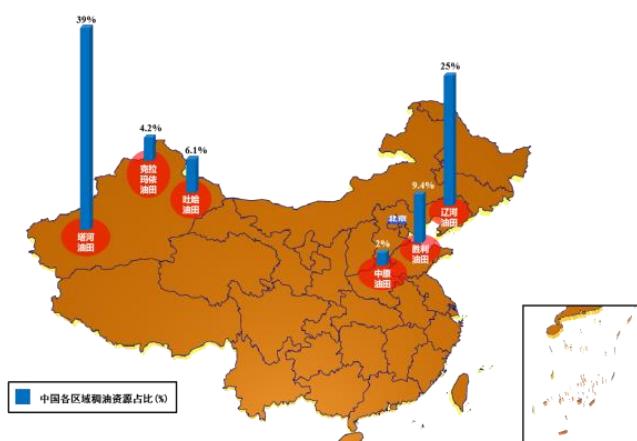


图3 中国稠油资源分布

3 稠油开采技术研究

随着常规原油资源的逐渐枯竭，人们对新的能源

资源的研究和应用也越来越重视。稠油以其丰富的储量而备受关注。开发稠油油藏的关键方面是通过经济可行和环境友好的方式降低原油的粘度。热采方法已广泛应用于稠油的许多提高采收率（EOR）过程中。传统的热采方法主要有循环蒸汽吞吐（CSS）、蒸汽驱（SF）、蒸汽辅助重力排水（SAGD）、足跟空气注入（THAI）和原位燃烧（ISC），其中 ISC 技术因其碳足迹小和采收率高，对于开发稠油而言更为可行、高效和有前景。然而，在油藏条件下，重油的粘度可达数万至数十万 mPa s，许多传统的地下热裂解精炼工艺效果十分有限，再加上其污染大和碳足迹高而不受欢迎。因此，石油工程师试图将地面上建造的炼油厂“移至”地下，并对稠油进行升级或部分升级，以降低其粘度并改善流动性，从而满足管道提升、收集和运输的要求[15]。

水热裂解技术是目前开发稠油资源的新思路。在水热裂解技术中，稠油在高温环境下与催化剂反应，生成易于提炼的轻质油品，减少了提炼过程中产生的有害气体和废物。在通过水介质加热高粘度稠油，使其分子结构发生改变，从而使难以提炼的石油资源变得易于开采。

4 储层原位稠油水热裂解催化剂研究进展

稠油升级的根本是打破稠油分子之间的化学键，将这些大分子转变为小分子。Hyne 等人发现，注入的蒸汽不仅通过传热物理地降低了原油的粘度，而且还改变了原油的化学成分，即岩石、水和原油之间的特定化学反应，这被称为水热裂解反应。水热裂解反应降低稠油粘度的机理是在高温高压条件下，稠油中的大分子化合物在水和催化剂的作用下发生水解和裂化反应，包括降低沥青质和胶质的含量，增加轻组分的含量，降低稠油的分子量，降低硫含量，增加H/C比。

催化剂在稠油水热裂解中具有非常重要的作用。催化剂可以提高反应的速率和选择性，促进水热裂解反应的进行。因此许多研究人员试图使用催化剂来提高升级水平，这一点已由 Clark 等人[16]首次证实。后来，Fan 等人[17]，作者发现，这些矿物在无水条件下没有被催化[18]。受这些先前研究的启发，研究人员开始

在稠油改质范围内引入其他改质反应, 而原则上, 允许有效氢化的催化剂、减压渣油、沥青或煤可用于 ISC 中用于稠油的催化裂化改质。

几十年来, 研究人员对催化升级催化剂进行了广泛的研究。这些催化剂可大致分为以下几类:

(1) 水溶性催化剂

水溶性催化剂是石油工业中常用的化学品之一。热水同样是一种廉价且安全的稠油溶剂, 因此, 水溶性催化剂也是最早用于原油裂化的催化剂。Maity 等人[10]在进行沥青质改质实验中使用水溶性过渡金属钌 (Ru) 和铁 (Fe) 催化剂, 其脱硫效果分别为 21% 和 18%。并且得出结论, 第一排过渡金属和 Al^{3+} 离子对噻吩和四氢噻吩具有高催化活性, 这些金属离子通过破坏 C-S 键将重大分子转化为小分子。Zhong [19]研究了辽河稠油在 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等 8 种金属离子存在下粘度和平均分子量的变化。结果显示, 所用金属离子对辽河稠油均具有一定的降粘效果, 其中 Fe(II) 、 Co(II) 、 Mo(II) 能使稠油降粘率达 60%, 加入供氢体萘后其降粘程度可达 90% 以上。此外, 张洁等人[20]研究了一种水溶性过渡金属配合物对玉门油田稠油的催化作用, 该配合物在 180 ℃ 时粘度降低了 70% 以上。

尽管水溶性金属催化剂价格低廉且易于获得, 在经济上和技术上是可行的, 但其在储层水中的分散效果不太理想, 催化效率高度受限于水的用量以及水和油相之间不可控的接触界面。

(2) 油溶性催化剂

油溶性催化剂能更充分与油相接触, 更好的提高催化稠油水热裂解反应的效率, 降低稠油粘度。油溶性催化剂可以溶解在注入的流体中, 并很好地分散在储层流体中[21], 这类催化剂有利于 ISC 工艺。Zhao 等人[22]在 180 ℃ 的较低反应温度下, 使用镍基和钴基催化剂以及石油磺酸盐作为乳化剂, 成功地将辽河稠油的粘度降低了 90% 以上, 另一个研究小组的实验结果[23]也证实了这一发现。Chao 等人[24]使用了 0.2% 芳香族磺酸铜复合催化剂, 在 280 ℃ 下加热沥青稠油处理 24h, 发现稠油的粘度降低了 95.5%。Li 等人[25]设计了一种以甲苯磺酸为配体的 Fe^{2+} 基油溶性催化剂, 并在 200 ℃ 下使六个稠油样品的粘度降低 90%。其结果表明, 稠油中沥青质的分解和解聚是原油粘度降低的根本原因。Muneer 等人[26]将油溶性过渡金属催化剂 (Fe 、 Co 、 Ni) 用于催化稠油注蒸汽过程中的水热分解反应。这些催化剂在 300 ℃ 催化性能良好, 可用

于稠油提质, 降低粘度, 增加饱和烃含量, 降低胶质和沥青质含量, 去除硫和氮, 降低多芳烃含量, 其中镍催化性能最好。此外, 陈刚等[27]合成烷基苯磺酸铬和烷基苯磺酸锌, 其降粘率大于 90%。油溶性催化剂虽然优胜于水溶性催化剂, 但是该技术的实施条件苛刻, 开采成本高。

(3) 储层矿物催化剂

储层矿物催化剂利用储层矿物中的金属元素, 如长石、石英和粘土矿物, 以及注入流体中的化学物质, 在储层条件下实现催化剂的原位制备、迁移和转化。特别是粘土矿物由于其高比表面积和大量具有催化作用的酸性位点而受到关注。Clark 等人[28]首次报道了粘土矿物中所含的金属颗粒可以改变水热裂解反应的平衡。矿物催化剂的催化作用取决于各种金属颗粒的存在。Ovalles 等人[29]研究了含铁、硅、氧化铝等矿物的作用。在水热裂解反应中, 它们的实验结果表明, 上述物质的粘度降低效果遵循矿物 $<\text{SiO}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 <$ 硅铝氧化物的升序, 特别是使用高酸度的二氧化硅-氧化铝可以更有效地降低粘度。张弦等[30]研究了不同粘土矿物的催化性能, 结果显示各种粘土矿物均有一定催化作用, 其中伊利石的催化作用最强, 降粘率可增加 14.5%。油藏矿物除自身催化作用外, 还因其较大表面积适合做外加催化剂载体, 增加与稠油接触面积, 增强催化效果。

(4) 固体酸催化剂

在石油精炼工业中, 提高催化剂的酸度可以降低发生裂化反应所需的温度。通常, 固体酸催化剂可分为九类[31], 包括载液酸、金属氧化物、金属硫化物、金属磷酸盐和硫酸盐、沸石分子筛、杂多酸、阳离子交换树脂、天然粘土、固体超强酸, 其中, 常规固体酸催化剂通常包括沸石、杂多酸、超强酸等。固体酸催化剂是一类具有强酸性和强氧化性的 Lweis 酸。Wang 等人[32] (2012) 研究了 WO_3/ZrO_2 在无水条件下对稠油进行改质的催化作用。作者提出, 酸度的提高与催化活性有关。闻守斌等人[33]使用硅钨酸 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) 用于降低胜利油田超稠油的粘度, 结果表明, 稠油粘度降低了 67.5%。Jing 等人[34]报告了将超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 Ni^{2+} 或 Sn^{2+} 混合在一起对胜利油田稠油进行改质是非常成功的。

与常用的稠油催化剂相比, 固体酸类催化剂有着较高的催化效率、更易于生产等优势。然而, 在实际应用中, 固体酸类催化剂需要在强酸性环境下发挥催化作用, 而由于储层中的酸性环境不可控, 因此该

类催化剂极大受限。

(5) 离子液体催化剂

离子液体是在室温下由阴离子和阳离子简单组成的液体。在过去的几十年里，离子液体因其独特的性质而受到了广泛关注，这些属性包括非挥发性、宽电化学窗口、不燃性、高热稳定性等。樊泽霞等人[35]合成了烷基咪唑型离子液体，研究其对稠油的改质降粘作用，结果表明，当一定含硫量和含水量小于 10% 时，有利于稠油催化降粘，环烷酸镍与质量分数为 5% 的离子液体复配可使稠油降粘率达到 60%，沥青质降低 78%，65 ℃~85 ℃ 的温度有利于新疆稠油的改质和降粘。Subramanian 等人[36]比较了各种离子液体在改变稠油粘度方面的效率，他们发现十二烷基氯化吡啶具有最佳的降粘性能，降粘率为 35%。Zou 等人[37]发现，离子液体/H₃PO₄系统有效地加速了沥青砂的降解，将沥青质转化为胶质、芳烃和饱和烃。

离子液体催化剂，由于其独特的溶解和催化作用，使它在稠油降粘方面呈现出一定的优势，但反应时稠油含水量不能大于 10%，这就限制了该技术在稠油热采中的应用。

由以上分析可知，任何单一催化剂都有其相应的优缺点。为了在提高采出率的基础上，须达到经济效益高，对环境友好。近年来，很多学者开始将目光放到储层矿物催化剂和外源催化剂协同催化上。Monin 等人[38]研究四种重油在矿物基质体系中的热裂解行为，结果显示，在油层矿物存在的情况下，稠油经水热裂解反应后可产生大量轻烃气体、CO₂ 和 H₂S。其中胶质、沥青质以及稠油粘度明显降低。周志超等人[39]研究表明，在最佳反应条件下，钠基膨润土负载油酸铬为催化剂，对河南稠油降粘率达到 76%，加入氢供体正丙醇后，其降粘率可达 80% 以上。马丽娃等人[40]合成了一系列膨润土负载的过渡金属配合物，用于稠油的水热裂解；其中，B@Fe(III)L 降粘效果最佳，在 0.5% 催化剂、10% 乙醇和 250 ℃、反应 4h 其降粘率可达 84.5%。Aliev 等人[41]研究了镍/铁纳米催化剂和粘土矿物共同存在的情况下，对俄罗斯雅雷加油田的稠油进行的原位水热裂解。实验结果表明，粘土矿物作为助催化剂在 300 ℃ 时表现出最好的性能，与初始原油相比，水热裂解产物的粘度降低了 4 倍。粘土矿物的催化性能，与合成的镍基纳米催化剂具有良好的相容性。分析可知，储层的矿物部分参与了水热裂解过程，并显示出良好的催化作用，改善

了基团组成，降低了油粘度，从而提高了稠油在多孔介质中的流动性。

常用的稠油改质技术基于脱碳和氢化两个反应。前者涉及抑制碳（或焦炭）的生成，从而产生低碳氢比的轻油。在后一种反应中，由于加氢，液体产物的产率增加，同时抑制焦炭的形成[42]。许多热裂化和催化反应涉及不稳定的中间体，即自由基，其中一些会导致焦炭的形成。因此，在稠油水热裂解催化升级过程中，供氢体生成氢的作用是终止这些自由基链以生产轻质油。除了进一步降低稠油和沥青的粘度外，添加氢供体可确保储存期间升级原油的粘度更稳定，而无氢供体的升级油的粘度随时间增加。

5 稠油水热裂解催化降粘机理研究

水热裂解过程中，特定的温度和压力条件被应用于打破稠油中的键（如 C-S、C-O 和 C-N 键），并以牺牲高分子量化合物（如胶质和沥青质）为代价增加轻馏分（如饱和烃和芳烃）的含量[43]。

(1) 高温水热裂解中水的作用

水热条件下，随温度升高，水的介电常数、极性和酸碱性质均发生变化，且溶解有机物能力大大提升[44]。因此，水被认为是一种有前途的和环境允许的溶剂，可以用作稠油升级和加工的良好介质[45-50]。许多研究人员接受了在水热裂解条件下发生反应的可能性，如下反应方程式，反应中产生的气体，如 H₂ 和 CO₂，对降低油粘度至关重要。这是因为氢来自水，通过供氢反应与油反应，可导致粘度降低。



(2) 过渡金属催化剂的催化作用

稠油胶质沥青质中杂原子（N、O、S）的存在而产生的氢键作用和与金属离子的络合作用是导致稠油高粘度的主要因素之一，除去杂原子是实现稠油永久大幅降粘的主要途径[51]。过渡金属催化剂催化稠油水热裂解过程中，过渡金属中心起到主导作用，会活化杂原子，从而加快 C-X (X: S、O、N) 键断裂；催化剂中有机配体主要起到保护中心离子与反应位点充分接触，进而促进加氢脱硫过程和加氢裂解反应的进行，从而更彻底地降低稠油的粘度，水热裂解反应过程如图 4 所示。

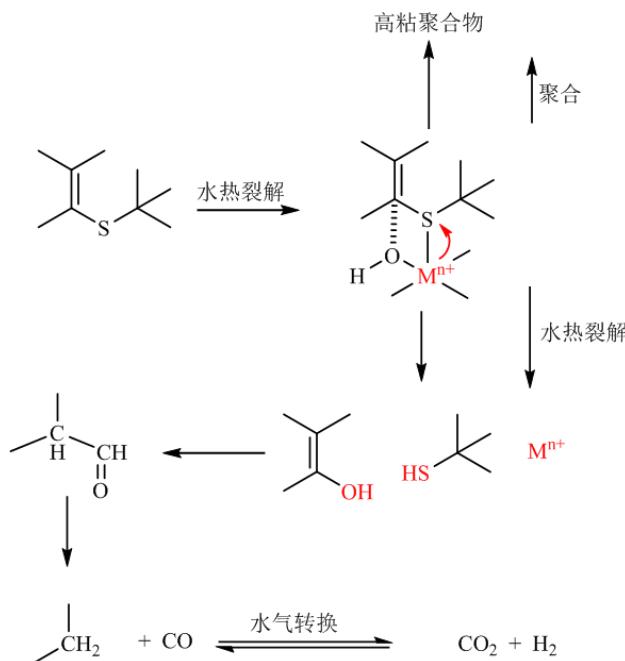
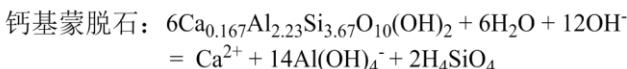
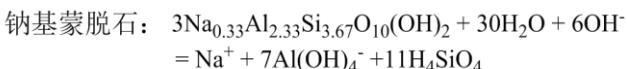
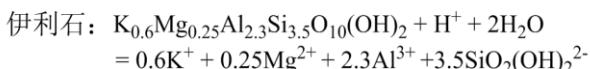
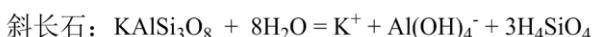


图 4 稠油水热裂解反应过程[52]

(3) 储层矿物在高温下的催化作用

储层中稠油生成环境如图 5 所示, 矿物主要由非粘土矿物和粘土矿物组成。非粘土矿物包括无机盐矿物(包括过渡金属 Ni、V、Fe 和 Mo 等)和石英[53]。粘土矿物是由硅氧和铝氧化合物组成, 其晶体呈片层状, 比表面积大。Clark 等人首次报道了粘土矿物中所含的金属颗粒可以改变水热裂解反应的平衡。范等人[54]提出了高岭石、斜长石、伊利石和蒙脱石等矿物在水热裂解条件下的化学反应[55]:



Fan 等人认为 Al^{3+} 与 H_4SiO_4 相互作用, 在其表面形成强酸性羟基水分子在 Al^{3+} 表面上的吸附和缔合会产生 B 酸位点, 导致环境不对称的极化, 使 SiOOHAl 基团极化并具有高酸度, 加速水热裂解反应, 从而降低稠油的粘度[18]。

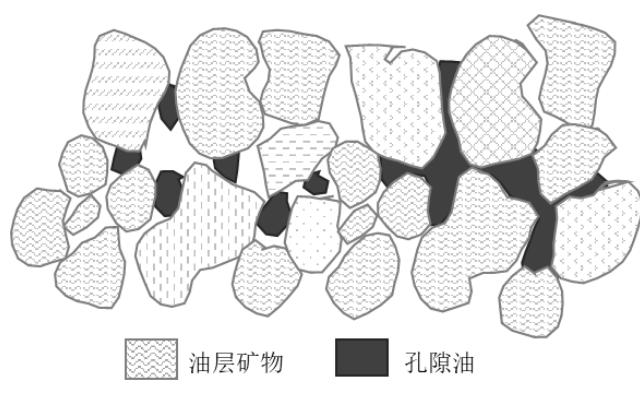


图 5 油层孔隙成油结构[56]

(4) 储层矿物与外源催化剂协同催化作用

根据研究表明[57], 高岭土和蒙脱石等粘土矿物是烃和油形成过程中的主要催化剂, 也是水热裂解反应中起到主要催化作用的粘土矿物[58-60]。与高岭石和蒙脱石类似, 绿泥石、伊利石是具有层状结构的铝/镁硅酸盐, 具有许多相似的结构和性质, 粘土结构如图 6 所示。水热裂解过程中, 矿物与水蒸气相遇, 同时促进过渡金属阳离子的吸附, 使矿物起到载体作用; 而后产生具有催化作用的 B 酸或 L 酸中心。B 酸主要发生裂解反应、氢转移反应[61]; 在两类酸中心均可进行烯烃异构化和芳烃烷基化反应[44]。矿物可以影响催化剂的作用, 在催化剂颗粒吸附在岩石表面的过程中, 可以形成催化复合物。这种复合物的效率可以高于催化剂本身和岩石的效率。然而, 这一过程的研究较少。将储层矿物考虑进稠油开采过程中, 能更好实现稠油的原位降粘, 并节约开采成本等问题。

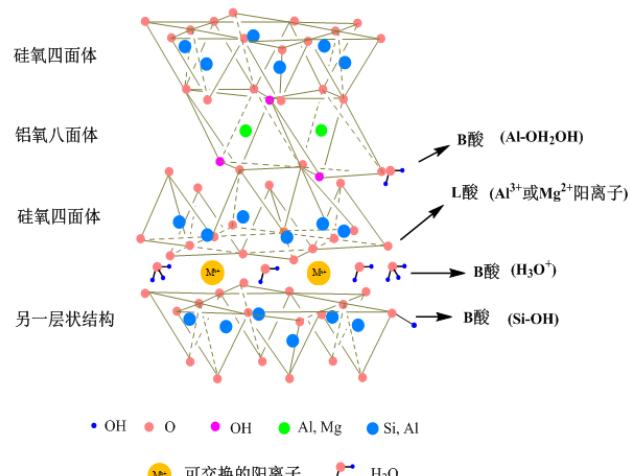


图 6 粘土矿物晶体结构

6 结论

通过对稠油资源概况的分析可知，中国稠油资源丰富，但因稠油本身性质影响其开采率较低。随着水热裂解技术的提出，给稠油的开采提供了新的方向。与其他开采技术相比，该过程具有不产生有可能引发聚合反应和逆转的粘度自由基。然而，要充分实现水热裂解降粘，需要搭配合适的催化剂。

水溶性和油溶性过渡金属的催化剂是最早开发的降粘催化剂。然而，催化剂存在回收再利用较困难，且存在环境处理等问题，限制了其发展。固体酸催化剂通常包括沸石、杂多酸、超强酸等。然而，在实际应用中，固体酸类催化剂需要在强酸性环境下发挥催化作用，而由于储层中的酸性环境不可控，其效果大打折扣。离子液体因其非挥发性、不燃性、高热稳定性而广受关注，但应用环境油的含水量不能大于10%，限制了离子液体的广泛应用。储层矿物催化剂近几年得到广泛关注，利用储层矿物中的金属元素，以及注入流体中的化学物质，在储层条件下实现催化剂的原位制备、迁移和转化。矿物除自身催化作用外，因其较大表面积适合做外加催化剂载体，增加与稠油接触面积，增强催化效果。

然而单一的催化剂在催化过程中均存在一定的优劣势，从而学者们开始将不同催化剂进行协同催化实验。考虑到现场应用环境问题，较多研究集中在储层矿物与外源催化剂的协同催化反应上。通过对其机理分析，催化剂之间的协同反应确实可以正向促进稠油的粘度降低，为水热裂解催化剂的开发提供了新的方向。

7 面临的问题及发展趋势

7.1 面临的问题

在稠油水热裂解研究过程中已经研发了不同种类的催化剂，但是该技术距离大规模应用仍有较远的距离。主要是存在以下几个问题：

- (1) 由于油田开采环境复杂，且催化剂本身的特性也非常复杂。催化剂在储层环境中的适应性是筛选过程的重要前提，研究中缺少将外源催化剂与储层环境中矿物相结合的研究。
- (2) 催化剂普适性差，且低温下催化效果不理想。在储层环境中，不同地层条件对催化剂作用效

果不同，且温度是至关重要的因素，研发出低温下高催化活性、成本低廉的催化剂是水热裂解技术的核心。

- (3) 目前为止，通过改质和裂化降低稠油粘度的机制仍在争论中。

7.2 发展趋势

针对以上问题，研究重点有以下几个方面：

- (1) 结合储层的地质特征，系统研究外源催化剂与储层矿物的协同催化作用，最大限度还原实际开采环境。
- (2) 在以上催化系统的反应基础上，加强对稠油水热裂解降粘机理的探索。
- (3) 水热裂解催化剂会对稠油的后续处理产生影响，后续选择利于回收，催化高效的催化剂。
- (4) 普及现场试验，为大规模工业化应用积累经验。

参考文献

- [1] 徐金华. N1区J层剩余油及开发调整研究 [D]. 青岛：中国石油大学（华东），2017.
- [2] Iskandar F, Dwinanto E, Abdullah M, et al. Viscosity reduction of heavy oil using nanocatalyst in aquathermolysis reaction [J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 2016, 33: 3-16.
- [3] Jia CZ, Zheng M, Zhang YF. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(2): 139-146.
- [4] Lv S, Peng S, Zhang R, et al. Viscosity reduction of heavy oil by ultrasonic [J]. *Petroleum Chemistry*, 2020, 60(9): 998-1002.
- [5] Zhang J, Guo Z, Du W, et al. Preparation and performance of vegetable oils fatty acids hydroxymethyl triamides as crude oil flow improvers [J]. *Petroleum Chemistry*, 2018, 58: 1070-1075.
- [6] Muraza O, Galadima A. Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development [J]. *Fuel*, 2015, 157: 219-231.
- [7] Huang S, Cao M, Huang Q, et al. Study on reaction equations of heavy oil aquathermolysis with superheated steam [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16: 5023-5032.
- [8] Zhao D W, Wang J, Gates I D. Thermal recovery strategies for thin heavy oil reservoirs [J]. *Fuel*, 2014, 117: 431-441.

- [9] Li C, Huang W, Zhou C, et al. Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil [J]. *Fuel*, 2019, 257: 115779.
- [10] Maity S K, Ancheyta J, Marroquín G. Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(5): 2809-2816.
- [11] Almao P P. In situ upgrading of bitumen and heavy oils via nanocatalysis [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2012, 90(2): 320-329.
- [12] Speight J G. The chemistry and technology of petroleum. Marcel Dekker [J]. Inc. New York, 1980.
- [13] Yang Y, Wang X, Wang T. China's Heavy-Oil Development Technology: Status and Recommendations [J]. *Open Journal of Nature Science*, 2019, 7(6): 471-477.
- [14] 张贵才, 潘斌林, 葛际江, 等. 稠油蒸汽吞吐热裂解行为研究 [J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2006(5): 46-49+92.
- [15] Strausz O P, Mojelsky T W, Payzant J D, et al. Upgrading of Alberta's heavy oils by superacid-catalyzed hydrocracking [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(3): 558-569.
- [16] Clark P D, Hyne J B. Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation condition [J]. *Austra J Res*, 1990, 6(1): 29-39.
- [17] Hongfu F, Yongjian L, Liying Z, et al. The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes [J]. *Fuel*, 2002, 81(13): 1733-1738.
- [18] Fan H, Zhang Y, Lin Y. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils [J]. *Fuel*, 2004, 83(14-15): 2035-2039.
- [19] Zhong L G, Liu Y J, Fan H F, et al. Liaohe extra-heavy crude oil underground aquathermolytic treatments using catalyst and hydrogen donors under steam injection conditions [C]//SPE international improved oil recovery conference in Asia Pacific. *OnePetro*, 2003.
- [20] Jie Z, Xiao-long L I, Gang C, et al. Study on aquathermolysis of heavy oil at relatively low temperature catalyzed by water-soluble complexes [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(04): 443-448.
- [21] Zhao F, Liu Y, Fu Z, et al. Using hydrogen donor with oil-soluble catalysts for upgrading heavy oil [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, 87: 1498-1506.
- [22] Zhao X, Tan X, Liu Y. Behaviors of oil-soluble catalyst for aquathermolysis of heavy oil [J]. *Ind Catal*, 2008, 11: 31-4.
- [23] Zhao F, Wang X, Wang Y, et al. The catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor under reservoirs conditions [J]. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, 6(5): 2037-2041.
- [24] Chao K, Chen Y, Li J, et al. Upgrading and visbreaking of super - heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 104: 174-180.
- [25] Li J, Chen Y, Liu H, et al. Influences on the aquathermolysis of heavy oil catalyzed by two different catalytic ions: Cu^{2+} and Fe^{3+} [J]. *Energy & fuels*, 2013, 27(5): 2555-2562.
- [26] Suwaid M A, Varfolomeev M A, Al-Muntaser A A, et al. In-situ catalytic upgrading of heavy oil using oil-soluble transition metal-based catalysts [J]. *Fuel*, 2020, 281: 118753.
- [27] Chen G, Zhou Z, Shi X, et al. Synthesis of alkylbenzenesulfonate and its behavior as flow improver in crude oil [J]. *Fuel*, 2021, 288: 119644.
- [28] Clark P D, Hyne J B, Tyrer J D. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 1. High temperature hydrolysis and thermolysis of tetrahydrothiophene in relation to steam stimulation processes [J]. *Fuel*, 1983, 62(8): 959-962.
- [29] 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.
- [30] 张弦, 刘永健, 范英才. 辽河稠油水热裂解催化及化学强降黏研究 [J]. 特种油气藏, 2017, 18(2): 99-101.
- [31] Lu G. Catalytic properties of SO_4^{2-} -Ti-MO superacids in esterification [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 133(1): 11-18.
- [32] Wang H, Wu Y, He L, et al. Supporting tungsten oxide on zirconia by hydrothermal and impregnation methods and its use as a catalyst to reduce the viscosity of heavy crude oil [J]. *Energy & fuels*, 2012, 26(11): 6518-6527.
- [33] 闻守斌, 刘永建, 宋玉旺, 等. 硅钨酸对胜利油田超稠油的催化降黏作用 [J]. 大庆石油学院学报, 2016, 28(1): 25-27.
- [34] Jing P, Li Q, Han M, et al. Visbreaking of heavy petroleum oil catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid super-acid doped with Ni^{2+} or Sn^{2+} [J]. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2008, 2: 186-190.
- [35] FAN Z, WANG T, HE Y. Upgrading and viscosity reducing of heavy oils by [BMIM] $[\text{AlCl}_4]$ ionic liquid [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2009, 37(6): 690-693.
- [36] Subramanian D, Wu K, Firoozabadi A. Ionic liquids as viscosity modifiers for heavy and extra-heavy crude oils [J]. *Fuel*, 2015, 143: 519-526.

- [37] Zou C J, Liu C, Huang Z Y, et al. Catalytic degradation of macromolecular constituents of asphaltic sands in ionic liquids [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 55(12): 2095-2098.
- [38] Monin J C, Audibert A. Thermal cracking of heavy oil/mineral matrix systems [C]//SPE international symposium on oilfield chemistry. *OnePetro*, 1987.
- [39] Zhou Z, Slaný M, Kuzielová E, et al. Influence of reservoir minerals and ethanol on catalytic aquathermolysis of heavy oil [J]. *Fuel*, 2022, 307: 121871.
- [40] Ma L, Zhang S, Zhang X, et al. Enhanced aquathermolysis of heavy oil catalysed by bentonite supported Fe (III) complex in the present of ethanol [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2022, 97(5): 1128-1137.
- [41] Aliev F A, Kiekbaev A A, Andreev D V, et al. The Effect of Clay Minerals on Conversion of Yarega Heavy Oil During Catalytic Aquathermolysis Processes [J]. *SOCAR Proc*, 2021, 2: 41-47.
- [42] Speight J G. Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum [J]. *Oil & gas science and technology*, 2004, 59(5): 467-477.
- [43] Timko M T, Ghoniem A F, Green W H. Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 96: 114-123.
- [44] 王行信, 蔡进功, 包于进. 粘土矿物对有机质生烃的催化作用 [J]. 海相油气地质, 2006, 11(3): 27-38.
- [45] Arcelus-Arrillaga P, Pinilla J L, Hellgardt K, et al. Application of water in hydrothermal conditions for upgrading heavy oils: a review [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 4571-4587.
- [46] Cuijpers M C M, Boot M D, Deen N G, et al. Sulphur and viscosity reductions in heavy hydrocarbons by subcritical water processing [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 172: 1069-1076.
- [47] Eletskii P M, Sosnin G A, Zaikina O O, et al. Heavy oil upgrading in the presence of water [J]. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2017, 10(4): 545-572.
- [48] Gai X K, Arano H, Lu P, et al. Catalytic bitumen cracking in sub-and supercritical water [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 315-318.
- [49] Hosseinpour M, Fatemi S, Ahmadi S J, et al. The synergistic effect between supercritical water and redox properties of iron oxide nanoparticles during in-situ catalytic upgrading of heavy oil with formic acid. Isotopic study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 91-101.
- [50] Tan X C, Zhu C C, Liu Q K, et al. Co-pyrolysis of heavy oil and low density polyethylene in the presence of supercritical water: The suppression of coke formation [J]. *Fuel processing technology*, 2014, 118: 49-54.
- [51] 王元庆. 低温稠油水热裂解催化降粘研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2010.
- [52] 杨博, 蔡忠贤, 赵文光. 不同粘土矿物对干酪根生烃的催化作用 [J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2009, 11(1): 68-71.
- [53] 范洪富. 辽河稠油水热裂解反应研究与应用 [D]. 大庆: 大庆石油学院, 2002.
- [54] Fan H F, Liu Y J, Zhong L G. Studies on the synergetic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(6): 1475-1479.
- [55] 李云峰, 钱会. 蒸汽吞吐稠油储层矿物溶蚀量和沉淀量的计算 [J]. 油田化学, 1997, 14(02): 48-52.
- [56] 庞河清, 曾焱, 刘成川, 等. 川西坳陷须五段储层微观孔隙结构特征及其控制因素 [J]. 中国石油勘探, 2017, 22(04): 48-60.
- [57] Goldstein T P. Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum [J]. *AAPG Bulletin*, 1983, 67(1): 152-159.
- [58] 马向贤, 郑建京, 王晓锋, 等. 黏土矿物对油气生成的催化作用: 研究进展与方向 [J]. 岩性油气藏, 2015, 27(02): 55-61+69.
- [59] Kayukova G P, Mikhailova A N, Kosachev I P, et al. Catalytic hydrothermal conversion of heavy oil in the porous media [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(2): 1297-1307.
- [60] Zhao F, Liu Y, Lu N, et al. A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking [J]. *Energy Reports*, 2021, 7: 4249-4272.
- [61] Zhang X, Ying F, Yong L, et al. Effects of reservoir minerals and chemical agents on aquathermolysis of heavy oil during steam injection [J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2010, 12(3): 25.