

模拟注蒸汽油藏水热条件下 低硫稠油的化学改质反应研究*

钟立国** 刘永建

大庆石油学院 提高油气采收率教育部重点实验室, 大庆 163318

摘要 模拟注蒸汽热采水热条件开展了辽河低硫稠油化学改质实验. 结果表明, 化学改质后稠油中硫等杂原子部分被脱除, 芳环数和总环数减少, H/C 增大, 重质组分含量降低, 稠油粘度降低. 延长反应时间和提高反应温度可强化稠油化学改质反应, 但反应时间在 72 h 以上和反应温度在 240℃ 以上时改质稠油粘度降低幅度趋缓. 辽河低硫稠油化学改质反应不仅涉及有机硫化物与水反应而发生裂解, 还包括稠环桥联键断裂和脱烷基侧链等反应. 砂及某些金属离子或化合物对化学改质反应具有催化作用, 供氢剂和碱对裂解反应具有促进作用, 模拟实验证实了水热条件下辽河低硫稠油化学改质反应中的催化作用及供氢剂、碱和砂与催化剂的协同效应.

关键词 稠油 热采 改质 催化剂 供氢剂 协同效应

稠油粘度高的根本原因是重质组分含量高, 而重质组分中硫、氮、氧和金属等杂原子含量高, 高度缩合稠环比例大. 在注蒸汽和火烧等热采的水热条件(注蒸汽油藏温度可达 200—300℃, 注空气火烧油藏温度可达 400—500℃ 以上)下, 稠油重质组分中的有机硫化物及稠环等容易发生化学变化. Hyne, Clark 等^[1-3]将注蒸汽条件下稠油与水之间发生的化学反应称为水热裂解反应, 包括有机硫化物裂解、水汽转换反应和加氢脱硫反应, 认为 C—S 键断裂是水热裂解反应的关键步骤. 实际上, 在注蒸汽和火烧等热采的水热条件下稠油发生的化学反应包括低温(200℃ 以下)热成熟反应、中温(200—300℃)水热裂解反应和高温(>300℃)裂解反应等一系列化学反应^[1-6], 可以统称为“化学改质反应”, 在不同温度下不同化学改质反应占不同的地位, 这些化学改质反应可能包括有机硫化物裂解和加氢脱硫以外的其他化学反应, 如稠环间桥联键断裂与脱烷基侧链等反应. 抑制低温时稠油芳香组分

通过低温氧化反应向胶质和沥青质转化, 控制高温时的热裂解和中等温度时有水参与的水热裂解, 是实现稠油就地化学改质的关键. 辽河稠油含硫量(一般低于 1 wt%)较国外稠油低, 根据 Hyne 等^[1,2]的研究, 低硫稠油的化学改质反应性相应也要低一些. 范洪富等通过室内模拟实验论证了辽河低硫(<1 wt%)稠油在水热条件下裂解反应的可行性, 探索了稠油中有机硫化物的裂解反应机理及某些金属离子的催化作用^[7-11]. 本文在前人工作基础上, 通过静态模拟实验, 进一步探索了注蒸汽热采油藏条件下辽河低硫稠油化学改质反应的机理及催化剂与供氢剂、碱和砂的协同效应.

1 水热条件下稠油化学改质反应

实验用辽河稠油主要性质, 饱和烃、芳香烃、胶质、沥青质(Saturated hydrocarbon, Aromatic hydrocarbon, Resin, Asphaltene, 简称 SARA)组成, 元素和结构分析结果见表 1. 实验用辽河稠油为超稠油,

2009-06-22 收稿, 2009-07-28 收修改稿

* 国家重大基础研究前期研究专项(批准号: 2005CCA06200)和黑龙江省高校科技创新团队建设计划(批准号: 2009td08)资助项目

** E-mail: zhlg1976@yahoo.com.cn

50℃粘度达到 200 Pa·s, 胶质和沥青质含量很高(达到 63.4%), H/C 较低, 硫含量小于 1%(0.96 wt%) 较低, 属于低硫稠油。辽河稠油 S, O 和 N 杂原子总含量为 2.94 wt%, 这与高粘度稠油化合物杂原子取代度高的规律不同, 其粘度高的原因是平均分子量、芳碳率、芳香环数、环烷环数及环缩合程度较高。

模拟注蒸汽条件进行辽河低硫稠油化学改质反应静态实验研究, 方法是在 500 mL 高温高压反应釜中加入一定量稠油、水及添加剂, 加热到一定温度后恒温反应一定时间。在反应釜冷却后, 收集产出气并用气相色谱分析其组成。将水和反应后稠油取出, 有砂时用二氯甲烷抽提油相。干燥、过滤并去除溶剂后, 测定处理后稠油的粘度、SARA 组成及结构。为了考察油层矿物对稠油化学改质反应的影响, 添加 200 g 天然砂进行模拟反应。

1.1 化学改质后稠油性质、组成和结构变化

240℃下改质反应 72 h 后稠油的性质、组成和结构分别见表 1—表 3。由表可见, 改质后辽河稠油的粘度、密度和平均分子量均降低; 胶质和沥青质含量降低, 饱和烃和芳香烃含量增加; H/C 比增加, S 和 O 含量降低, N 含量稍有降低。杂原子含量降低说明稠油中某些化合物发生了化学反应。烃分布测定结果表明, 辽河稠油经化学改质后碳原子数较多的重质组分含量减小, 而碳原子数较少的轻组分含量明显增加, 稠油轻质化明显。平均结构参数变化表明, 改质后辽河稠油 H/C 增加, 平均分子量下降, 芳香环数、环烷环数及总环数减少(由 11.6 降至 10.4)。这进一步证实了稠油在水热条件下发生了化学改质反应。

表 1 化学改质反应前后稠油的主要性质、组成和结构

分析项目	未处理	加水改质	加水和有机酸盐(NiFeA ₄)改质
粘度/Pa·s	200.0	174.2	52.8
密度	0.9450	0.9180	0.9125
平均分子量	980	890	790
SARA/wt%	饱和烃	17.40	18.10
	芳香烃	19.20	19.96
	胶质	43.90	39.05
	沥青	19.50	18.80
元素/wt%	C	86.10	86.20
	H	10.30	10.85
	S	0.96	0.79
	N	1.08	1.02
	O	0.90	0.84
	H/C	1.44	1.51

表 2 化学改质反应前后稠油的烃分布单位: wt%

碳数分布	未处理	加水改质	加水和有机酸盐(NiFeA ₄)改质
<C ₁₀	7.56	12.24	16.75
<C ₁₅	26.32	34.30	44.60
<C ₂₀	45.04	47.13	64.52
<C ₂₅	52.72	60.23	80.46
<C ₃₀	72.39	78.25	87.67
<C ₃₅	87.33	89.43	93.05

表 3 化学改质反应前后稠油的结构参数

参数	未处理	加水改质	加水和 NiFeA ₄ 改质
H/C	1.44	1.51	1.67
平均分子量 <i>M</i>	980	890	790
总碳数 <i>C_T</i>	69.0	62.6	56.3
芳香碳数 <i>C_A</i>	29.7	23.2	18.0
环烷碳数 <i>C_N</i>	20.0	16.3	13.0
芳香碳率 <i>f_A</i>	0.43	0.39	0.32
环烷碳率 <i>f_N</i>	0.29	0.26	0.23
总环数 <i>R_T</i>	11.6	10.4	8.1
芳香环数 <i>R_A</i>	7.0	6.2	4.3
环烷环数 <i>R_N</i>	4.6	4.2	3.8

1.2 化学改质反应中稠油粘度的变化

稠油粘度变化是稠油化学改质反应的最直观和最重要的特征。稠油化学改质反应中稠油分子中较弱化学键发生断裂需要达到一定的温度使之活化。在注蒸汽开采稠油中, 注蒸汽温度高达 300℃ 以上, 地层温度可达 200℃ 左右, 因此, 选择实验温度为 160—300℃, 加入 100 g 稠油、100 g 水、添加或不添加砂进行化学改质反应。240℃ 下化学改质反应不同时间的稠油粘度见图 1, 不同温度化学改质反应 72 h 的稠油粘度见图 2。可见, 改质后辽河稠油粘度随反应时间延长, 开始时粘度有所升高, 24 h 粘度升高了 12.6%, 在 48 h 后稠油粘度下降, 这种下降趋势在 168 h 以后趋于平缓, 240 h 粘度降低了 16.8%。

另外, 砂的加入加速了稠油化学改质反应, 反应 72 h 使辽河稠油粘度降至 164.8 Pa·s, 降低了 17.6%。表明油层矿物中某些组分对稠油化学改质反应具有催化作用。随着反应温度升高, 改质后辽河稠油粘度迅速降低, 当反应温度大于 240℃ 后粘

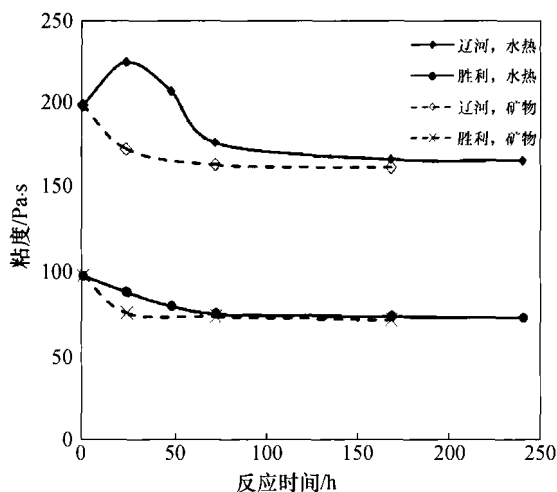


图1 不同反应时间的改质后稠油粘度

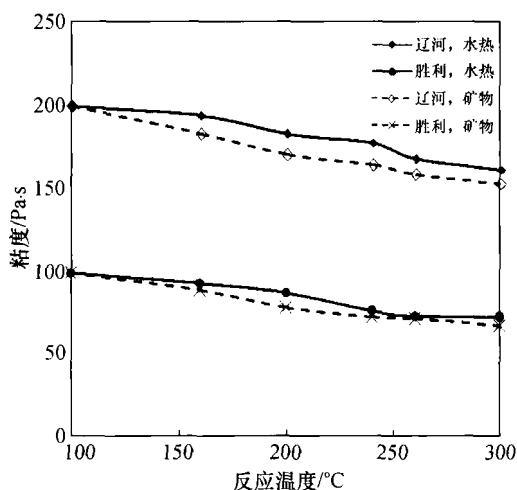


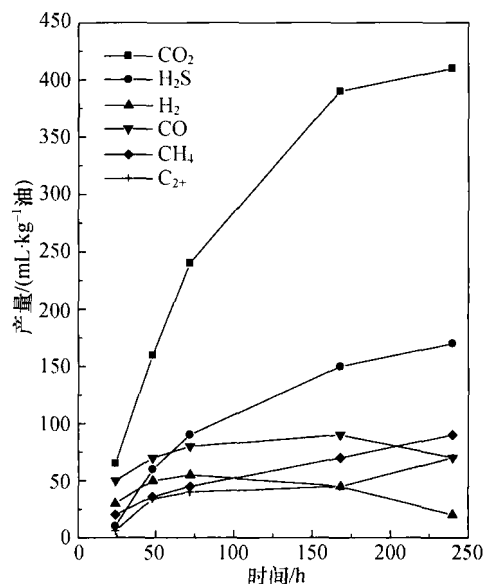
图2 不同反应温度下改质后稠油粘度

度降低幅度变缓. 可见, 提高反应温度和延长反应时间均可提高稠油化学改质反应速度. 提高反应温度还可促进反应平衡向吸热裂解的方向进行, 提高反应的限度, 对化学改质后稠油粘度的影响要比反应时间明显.

1.3 化学改质反应中产生的气体

240°C下化学改质反应不同时间产生的气体(见图3)表明, 化学改质反应中产生了 CO_2 , H_2S , H_2 , CO , CH_4 和 C_2+ 等气体, 其中 H_2S , CO_2 和 CH_4 产量较大. H_2S 的产生, 说明在稠油化学改质反应中发生了脱硫反应. H_2 的产生有助于就地加

氢脱硫等作用, 这可从氢气的产量随时间的变化关系得到证实. 加氢和脱除杂原子等作用能够改善稠油质量, 产生轻质烃, 降低稠油粘度. 并且, 随着反应时间的增加, 除 CO 和 H_2 外, 产生气体量均增加, CO 在水气转换反应中变成了 CO_2 , 而产生的 H_2 主要在加氢反应中消耗了. 反应 72 h 以后, 气体产量变化幅度趋缓, 表明反应趋于平衡. 生成的甲烷和其他轻烃可能是由有机硫化物水解或脱烷基等作用生成的.

图3 不同反应时间的气体产量
反应温度 240°C

不同温度下化学改质反应 72 h 产生的气体(见图4)表明, 随着反应温度升高, CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2+ 产量不断增加, 且在 300°C 时增加显著, 说明在较高温度下, 生成气体的趋势增强. H_2 和 CO 在 240°C 之前增加, 而后减少, 可能是在较高温度时 H_2 容易参与化学改质反应, 而 CO 主要是在水气转换反应(water gas shift reaction, WGSR)中消耗掉了. CO 产量变化与 H_2 产量变化有很好的一致性, 这也说明 WGSR 是化学改质反应中的一个重要基元反应.

反应气体产物中未发现含氮组分, 但在反应器壁和底部发现有少量焦生成, 稠油组分中氮向焦转移是稠油氮含量降低的原因, 但本文未对焦成分做深入的测试分析.

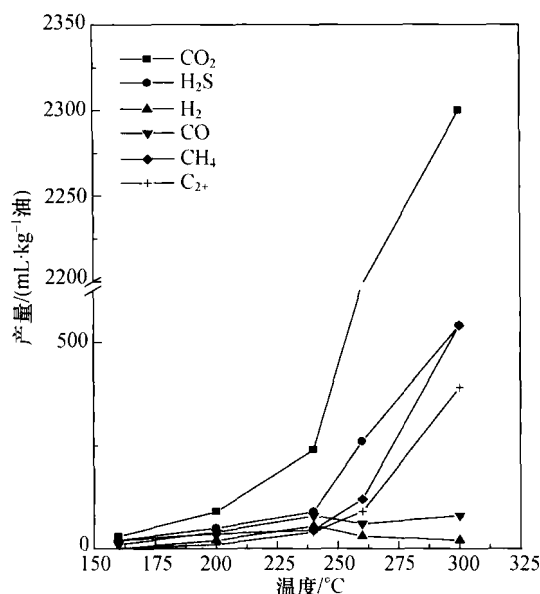


图4 不同反应温度下的气体产量
反应时间 72 h

2 水热条件下稠油化学改质反应的机理

稠油化学改质反应包括在热采温度范围内一系列复杂的化学反应。200℃到350℃以水热裂解反应为主导，300—350℃以上时为热裂解反应（有水或无水），低于200℃为缓慢热成熟反应。实际上，在300—350℃以上的热裂解可能会因水的存在而受到抑制。不同温度下稠油化学改质反应与稠油分子结构中化学键的离解能有很好的对应关系，因为稠油化学改质反应可能涉及稠油中有机化合物共价键断裂和加氢等反应机制。借助模型化合物的基本键能数据可以预测稠油的化学改质反应性。文献[12]给出了不同有机化合物及产生游离基中共价键的离解能，主要化学键的离解能大小顺序为：C—S—C键<稠环间桥联C—C键与稠环烷基侧链C—C键<C—N—C键<C—O—C键<C—C键，可见，C—S—C、稠环间桥联C—C键和稠环烷基侧链C—C键的离解能较低，容易断裂，即稠油中的稠环芳烃和有机硫化物易发生裂解，而生成活性分子碎片，这些活性碎片既可加氢裂解，亦可重新聚合。实际上，高度缩合芳环桥联键断裂生成的活性碎片中烷基侧链中C—C键离解能较桥联键断裂前会有所降低。

化学改质反应机理涉及噻吩类等有机硫化物与高温水反应、酸聚合、WGSR、多孔介质放出CO₂

（砂中碳酸盐矿物脱羧作用）、加氢脱硫作用，油层矿物及高温水本身的催化作用。Hyne和Clark等^[1,6]曾对有机硫化物水热条件下的裂解反应机理进行了详细分析，其反应历程如下图5所示。

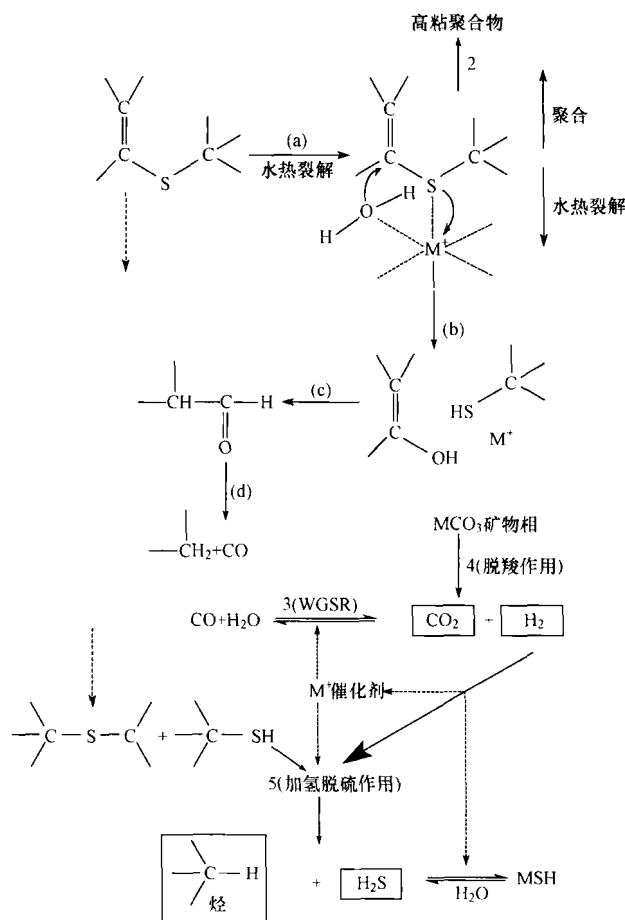


图5 水热条件下稠油中有机硫化物的裂解反应历程

(a) 金属盐与噻吩等有机硫化物形成复杂的金属化合物；
(b) 中间硫醇产物；(c) 烯醇重排产生醛；(d) 脱羧作用。
矿物相或添加剂的金属离子作为WGSR和加氢脱硫催化剂；
CO的中间状态可解释生成气体的特征

同时，化学改质反应还包括高度缩合稠环间桥联C—C键和稠环烷基侧链C—C键断裂产生活性碎片和脱烷基侧链作用，这也是辽河稠油虽然含硫量低但仍然具有很强化学改质反应性的原因。在水热条件下，稠油胶质和沥青质中高度缩合稠环桥联芳香结构及其长烷基侧链发生断裂，一方面烷基和环烷基芳香分子可能缩合或聚合而使稠油芳香度增大。另一方面，反应生成的氢可能向芳香分子和烷基侧链转移，抑制其缩合或聚合作用，产生可致

稠油改质的稠环桥键断裂和脱烷基侧链作用。在一定稠油组成和反应条件下,由于聚合反应可能使反应后稠油粘度反而增大,添加碱性物质和供氢物质可以抑制聚合反应而促进裂解反应。

水热条件下,油层矿物中添加的某些金属离子能够与稠油组分中有机硫化物裂解和高度缩合稠环等活性中心相结合而具有催化作用,WGSR生成的氢促进了有机硫化物的加氢脱硫反应及其他不稳定基团加氢生成烃类。稠油脱碳和脱羧作用可降低稠油中O的含量。脱除S和O及稠环断裂使胶质和沥青质重质组分含量降低,稠油平均分子量和极性减小,分子聚集作用减弱,因而导致稠油裂解或得到部分改质、粘度降低。同时,稠油中重质组分发生的脱烷基侧链作用会因某些催化物质及供氢物质的存在而得到加强。因此,虽然粘度高、分子量大的辽河稠油含硫量较低,但由于含有高度缩合稠环,容易发生桥联键断裂和脱烷基侧链等反应,仍表现出较强的化学改质反应活性。

化学改质反应中高温水的催化作用值得重视,通常注蒸汽开采油藏温度低于水的临界温度(374℃),为亚临界温度。在亚临界到超临界水的反应中,除了在涉及CO脱除有机硫和含氮芳香杂环加氢等作用外,Alan等^[13]研究表明,250℃下水能够催化中性的裂解/水解反应,如2,5-二甲基呋喃在纯氧化氙中反应30 min,环快速裂解不可逆生成2,5-己二酮,250℃下苯甲醛和乙缩醛及缩酮具有较强的中性裂解反应性,在碱性KOH水溶液中

乙缩醛定量水解生成苯甲醇、苯甲酸和由苯甲酸相应去碳酸基生成的苯。这表明碱性环境对水的催化作用有辅助作用,这与化学改质反应中碱性环境能够抑制酸聚合反应是一致的。

3 稠油化学改质反应中的催化作用

考察了添加0.02 mol/L(金属当量浓度)不同催化剂在240℃下反应72 h后稠油性质、组成和结构变化。从降粘效果来看(见图6)添加某些过渡金属离子、金属硫化物和有机酸金属盐对辽河稠油化学改质反应具有明显的催化作用,但V, Zn和Cu等离子反而造成了反应后稠油粘度的升高。有机酸盐NiFeA₄的降粘效果最好,降粘率为73.6%。胶质和沥青质含量也明显降低,饱和烃和芳香烃含量相应增加,H/C增至1.67,硫含量降至0.47 wt%,降低了50%左右;氮和氧元素含量降低亦较无催化的改质效果明显。有机酸盐NiFeA₄催化改质后稠油烃分布变化(见表2)表明催化改质稠油轻组分明显增加。与无催化的改质反应相比,改质后辽河稠油结构参数(表3)变化明显。平均分子量由初始的980降至790,总环数降至8.1,芳碳率和环烷碳率进一步降低,证实了催化剂对化学改质反应的催化作用。

催化剂对WGSR的催化作用可以通过生成氢气产量的变化清楚显示出来,因为它是WGSR反应主要产物之一。氢气比CO₂更能说明或评价金属离子对化学改质反应的催化作用。因为脱烷基等其他反

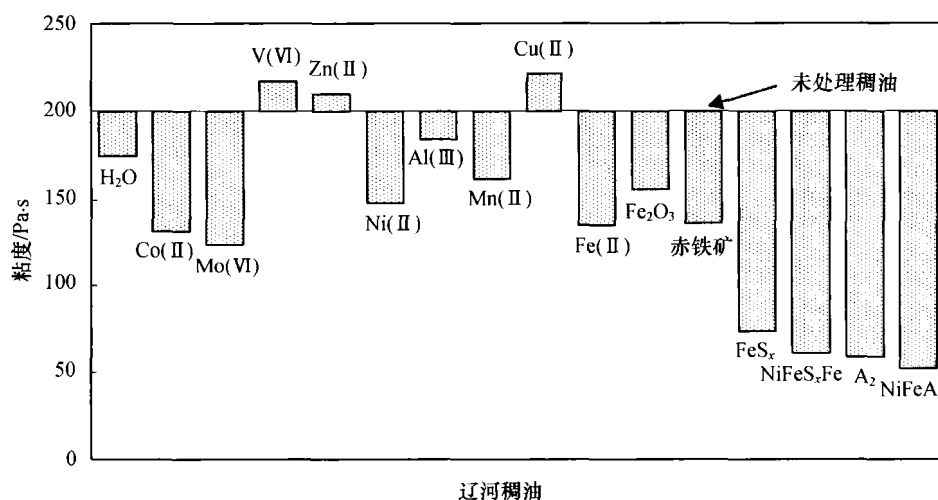


图6 不同催化剂化学改质后辽河稠油的粘度

应也可生成 CO_2 。但是, 用氢气产量来评价金属离子对 WGS 的催化作用也有其复杂性, 因为在加氢改质反应中损耗氢气的量影响了气相产物中检测的氢气量。但从氢气产量随反应时间变化的一般趋势能够表明金属离子的催化作用。

添加 0.02 mol/L NiFeA_4 催化稠油化学改质反应生成的氢气量如图 7 所示. 与单纯水热条件下的化学改质反应生成的氢气量相比可知, 气相产物中氢气量因催化剂的存在而增多, 对 WGSR 反应的催化作用是比较明显的. 随着反应时间延长, H_2 产量先升高而后降低, 表明氢气参与反应而消耗掉了.

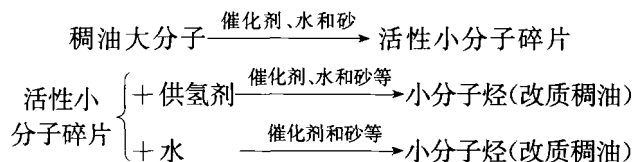
如果催化剂对 WGSR 有催化作用, 就会对加氢脱硫反应和生成 H_2S 有影响. 催化条件下化学改质反应中 H_2S 产量低于单纯水热条件下的化学改质反应. 原因是金属离子类催化剂易于生成的 H_2S 反应形成相对稳定的金属硫化物, 从而降低了气体产物中 H_2S 的量. 而这些金属硫化物仍是对化学改质反应的催化剂. 因此, 添加催化剂不仅具有催化作用, 也具有部分清除 H_2S 的作用.

除了 H_2 和 CO 外, 其他气体产量在高温时明显升高. 这可能与高温热裂解反应产生气体有关. H_2 产量降低主要是加氢反应的消耗. CO 主要消耗在生成氢气上, 后期产量升高可能是热裂解的缘故.

4 供氢剂、碱和砂与催化剂的协同效应

不同反应温度和反应时间添加天然砂化学改质辽河稠油的粘度变化(见图 1 和图 2)表明了砂中矿物对稠油化学改质反应的催化作用. 同时, 添加砂和催化剂可使辽河稠油粘度降至更低水平, 240℃下反应 72 h, 辽河稠油粘度降至 41.0 Pa·s, 降粘率为 79.5%, 较单纯加水、砂、催化剂的改质反应都要高. 表明催化剂与砂对辽河稠油化学改质反应具有协同效应.

在稠油化学改质反应中, 催化剂可促进活性碎片的生成, 而供氢剂能够强化氢转移反应和提高供氢能力, 抑制活性碎片的聚合. 因此, 催化剂和供氢剂能够协同作用, 加大稠油化学改质的选择性, 提高轻质组分的收率^[14, 15]. 其反应式为:



选择四氢萘、9, 10-二氢蒽、二苯甲烷和 HD-1 (一种含有 α 氢的多环芳香类化合物混合物) 作为辽河稠油化学改质反应的供氢剂. 在 240℃ 下分别加入 100 g 稠油、100 g 水和 1 wt% 供氢剂, 反应 72 h

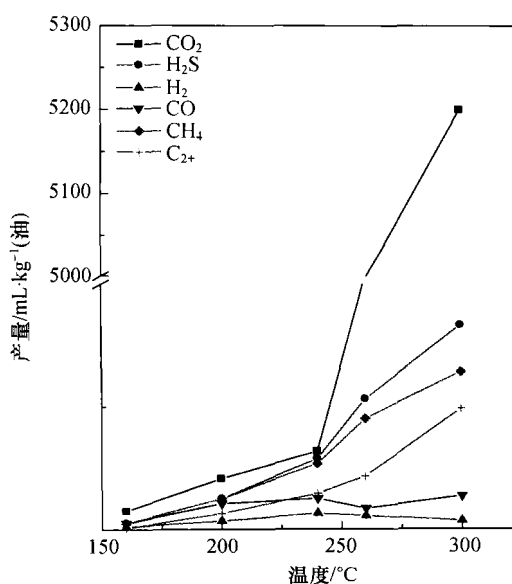
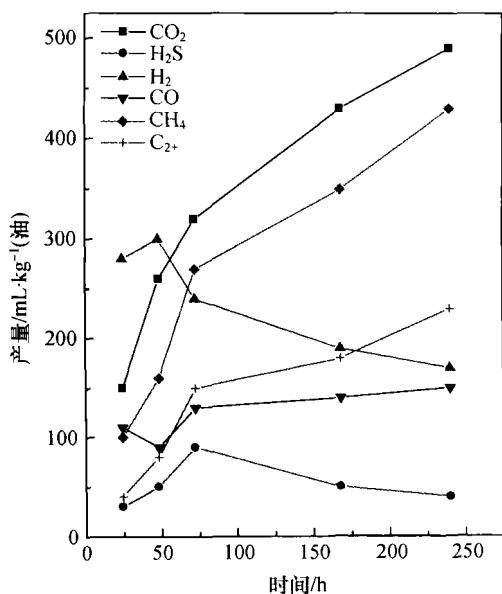


图 7 催化剂对辽河稠油化学改质反应气体产量的影响

后测定改质后稠油粘度(未去除供氢剂的溶剂作用),结果见表4.可见,根据降粘效果可确定供氢剂在化学改质反应中供氢能力大小,由大到小顺序为:9,10-二氢蒽>HD-1≈四氢萘>二苯甲烷>水.总的看来,环烷基芳香类化合物对辽河稠油的供氢能力较强,多环芳香类化合物混合物HD-1具有与四氢萘相当的供氢能力.

表4 不同供氢剂对化学改质稠油粘度的影响

供氢剂	粘度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	降粘率/%
未处理	200.0	—
水	174.2	12.9
二苯甲烷	147.4	26.3
四氢萘	135.0	32.5
HD-1	133.0	33.5
9,10-二氢蒽	116.0	42.0

在240℃下添加催化剂+供氢剂、催化剂+供氢剂+碱、催化剂+供氢剂+碱+砂辽河稠油化学改质反应72h后辽河稠油的降粘率如图8所示(涉及供氢剂和碱的反应后稠油降粘率去除了溶剂和乳化作用的影响).其中,催化剂为0.02 mol/L的 NiFeA_4 ,供氢剂为1 wt% HD-1,碱为KOH(pH值为10.0).不同条件下的降粘率表明供氢剂、碱和砂与催化剂对辽河稠油化学改质反应具有一定的协同作用,协同作用下改质后稠油降粘率高达80%—90%.

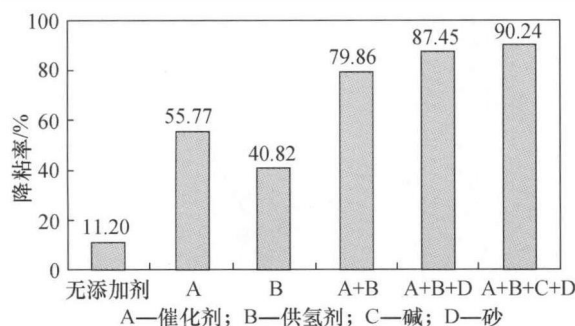


图8 添加不同化学剂对化学改质反应后辽河稠油降粘率的协同作用

5 结论

(1) 低硫辽河稠油经过化学改质后,杂原子含量降低,芳香环数和总环数均减少,H/C增大,

轻质组分含量增加,粘度不可逆降低,改质作用明显.

(2) 延长反应时间和提高反应温度均可强化稠油化学改质反应,但反应时间在72h以上或者反应温度达到240—300℃以上时改质稠油粘度降低幅度趋缓.

(3) 稠油化学改质反应机理除了有机硫化物裂解和加氢改质反应外,还包括高度缩合稠环桥联键断裂和脱烷基侧链反应.水中的氢和添加的供氢剂有助于加氢裂解作用,碱性反应环境对改质反应有促进作用.砂及某些金属离子和金属化合物对化学改质反应有催化作用.

(4) 添加供氢剂、碱和砂与催化剂对辽河低硫稠油化学改质反应具有协同作用,改质后稠油降粘率可达80%—90%.

参 考 文 献

- Hyne JB. Aquathermolysis-A synopsis work on the chemical reaction between water(steam)and heavy oil sands during simulated stimulation. Synopsis Report No. 50, April 1986, AOSTRA
- Clark PD, Hyne JB. Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation condition. AOSTRA Journal of Research, 1990, 6(29): 29—39
- Speight JG. Thermolysis chemistry of asphaltene of petroleum. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). 1990, 6(1): 29—35
- Wichert GC, Okazawa NE, Moore RG, et al. In-situ upgrading of heavy oils by low-temperature oxidation in the presence of caustic additive. SPE30299. 2005 SPE International Heavy Oil Symposium Held in Calgary, Alberta, Canada. 19—21 June, 1995
- Clark PD, Clarke RA, Hyne JB, et al. Studies on the effect of metal species on oil sands undergoing steam treatments. AOSTRA Journal of Research, 1990, 53(6): 53—64
- Clark PD, Hyne JB. Steam-oil chemical reactions: Mechanisms for the aquathermolysis of heavy oil. AOSTRA Journal of Research, 1984, 1: 15—20
- 范洪富,刘永建,赵晓非.稠油在水蒸气作用下组成变化研究.燃料化学学报.2001,29(3):269—272
- Fan HF, Liu YJ, Zhong LG. Studies on the synergetic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils. Energy & Fuels, 2001, 15(6): 1475—1479
- 范洪富,刘永建,赵晓非,等.金属盐对辽河稠油水热裂解反应影响研究.燃料化学学报.2001,29(5):430—433
- 刘永建,钟立国,蒋生健,等.水热裂解开采稠油技术研究的进

- 展. 燃料化学学报. 2004, 32(1): 117—122
- 11 刘永建, 胡绍彬, 闻守斌, 等. 油藏矿物和化学剂强化稠油水热裂解降黏研究. 燃料化学学报. 2008, 36(3): 302—305
- 12 魏贤勇, 宗志敏等著. 煤液化化学. 北京: 科学出版社. 2002, 94—119
- 13 Alan RK, Steven MA. Aquathermolysis: Reactions of organic compounds with superheated water. Acc Chem Res, 1996, 29(8): 399—406
- 14 Lonnie WV. Free radical chemistry of coal liquefaction role of molecular hydrogen. Fuel, 1980, 59(1): 102—106
- 15 Jiang SJ, Liu XL, Liu YJ, et al. *In Situ* upgrading heavy oil by aquathermolytic treatment under steam injection conditions. SPE91973, 2005 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry Held in Houston, Texas, U. S. A. , Feb. 2—4, 2005