

稠油氧化降粘微乳催化剂的研制与性能评价

崔盈贤^{1,2}, 张健^{1,2}, 唐晓东³, 杨光^{1,2}, 何柏⁴, 翟学微⁵

(1.海洋石油高效开发国家重点实验室,北京 100027; 2.中海油研究总院,北京 100027;
3.油气藏地质及开发工程国家重点实验室,四川成都 610500; 4.重庆科技学院 化学化工学院,
重庆 401331; 5.中海石油(中国)有限公司天津分公司,天津 300452)

摘要:针对稠油氧化降粘开采技术,探讨了微乳催化剂用于稠油氧化降粘的性能。从合成的11种油溶性催化剂中优选出了催化剂FeB,由其进一步制备出在稠油中分散性能更好的微乳催化剂,其由催化剂FeB、馏分油、水和乳化剂组成,四者质量比为1.5:40:57.3:1.2。性能评价结果表明,在微乳催化剂与稠油的质量比为0.2%、油与水的质量比为2:3、空气与稠油的体积比为40:1、氧化温度为200℃,反应时间为120h的条件下,辽河油田稠油和绥中36-1油田稠油的粘度由8 088和2 004 mPa·s分别降至683和267 mPa·s,降粘效果明显。微乳催化剂应用于稠油氧化降粘开采技术,将有助于推进稠油高效开发提高采收率新技术的研究与应用。

关键词:微乳催化剂 油溶性催化剂 稠油 氧化降粘 提高采收率

中图分类号:TE357

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2015)02-0107-05

Preparation and evaluation of microemulsion catalyst using oxidative viscosity reduction for heavy oil

Cui Yingxian^{1,2}, Zhang Jian^{1,2}, Tang Xiaodong³, Yang Guang^{1,2}, He Bai⁴, Zhai Xuewei⁵

(1.State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing City, 100027, China; 2.CNOOC Research Institute, Beijing City, 100027, China; 3.State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu City, Sichuan Province, 610500, China; 4.College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing City, 401331, China; 5.CNOOC(China) Tianjin Branch, Tianjin City, 300452, China)

Abstract: The behavior of oxidative viscosity reduction using microemulsion catalyst was investigated according to the heavy oil recovery technology of oxidizing reduction. FeB is selected from 11 kinds of synthetic oil-soluble catalyst, by which a microemulsion catalyst system can be made (mass ratio of catalyst FeB:distillate oil:water:emulsifier is 1.5:40:57.3:1.2) with better dispersion in the heavy oil. The performance evaluation results show that under the experimental condition (the mass ratio of microemulsion catalyst and heavy oil is 0.2%, and mass ratio of oil and water is 2:3, and volume ratio of air and heavy oil is 40:1, and the oxidation temperature is 200℃ and reaction time is 120 h), the viscosity of heavy oil in Liaohe oilfield and Suizhong 36-1 oilfield dropped from 8 088 and 2 004 mPa·s to 683 and 267 mPa·s respectively, and the effect of viscosity reduction is obvious. Microemulsion catalysts used in the heavy oil mining technology of oxidative viscosity reducing will help to promote the efficiency of the heavy oil development and the research and application of new EOR technology.

Key words: microemulsion catalyst; oil-soluble catalyst; heavy oil; oxidative viscosity reduction; EOR

当前中外常用的稠油降粘方法大致可分为物理降粘、化学降粘、生物降粘、氧化降粘及复合降粘等^[1-15]。氧化降粘通常指在一定温度、氧化剂和催

化剂作用下,通过使稠油中重质组分裂解轻质化及氧化产物对稠油的乳化分散2方面作用来实现降低稠油粘度的方法,因其具有不可逆降低稠油粘度特

收稿日期:2015-01-13。

作者简介:崔盈贤(1979—),男,山东潍坊人,高级工程师,博士,从事稠油降粘及提高采收率技术研究。联系电话:(010)84526446, E-mail:cuiyxian@163.com。

基金项目:国家科技重大专项“海上稠油化学驱油技术”(2011ZX05024-004)。

点,使得稠油氧化降粘技术备受关注。为此,笔者以空气作为氧化剂,采用直接皂化法、复分解反应法合成并优选出一种油溶性氧化降粘催化剂,进一步制备了在稠油中分散性能更好的微乳催化剂,研究了其对不同粘度稠油的氧化降粘效果,以期将其应用于稠油氧化降粘开采技术中,推进提高采收率新技术的发展与应用。

1 实验器材与方法

1.1 仪器和试剂

实验仪器主要包括:乳化机、WDF-0.5L型高压反应釜、NDJ-8S数显粘度计、SQ-206型气相色谱仪、SXT型索式抽提器、WQST型贝克曼温度计、Vario EL III型元素分析仪和SYP2001-I型石油产品馏程试验器。

实验试剂主要包括:Fe、Cu、Zn、Mn、Co、Ni和Rh的氧化物及硝酸盐,皆为分析纯; C_{13} — C_{20} 混合有机酸A,工业品;有机酸B,分析纯;馏分油,工业品,密度为 0.8273 g/cm^3 , $50\text{ }^\circ\text{C}$ 粘度为 $2.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$;实验用油为辽河油田稠油和绥中36-1油田稠油, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 粘度分别为 $8\ 088$ 和 $2\ 004\text{ mPa}\cdot\text{s}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 密度分别为 0.9801 和 0.9692 g/cm^3 ,酸值分别为 4.04 和 3.96 mgKOH/g 。油溶性催化剂采用直接皂化法和复分解反应法合成,先用金属氧化物与有机酸直接皂化生成钠皂后,再用相应的金属盐与钠皂进行复分解反应制备;将制备好的油溶性催化剂加入馏分油中,在适宜温度下使其完全溶解,然后倒入乳化机内,加入适量水和乳化剂LRH-1^[16],搅拌即得微乳催化剂。

1.2 分析方法

采用GB/T 264—1983^[17]测定稠油酸值,采用SH/T 0509—1992^[18]测定稠油四组分;采用GB/T 18255—2000^[19]进行稠油馏程分析。

2 结果与讨论

2.1 微乳催化剂的研制

2.1.1 油溶性催化剂优选

基于辽河油田稠油,以合成的MnA、FeA、ZnA、CuA、CuB、MnB、ZnB、CoB、FeB、NiB和RhB共11种油溶性催化剂为研究对象,在催化剂与稠油质量比为0.3%、油水质量比为1:1,空气与稠油体积比为48:1、氧化温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 及反应时间为12 h的条件下,通过对比分析反应前后稠油粘度、酸值及尾气

中 CO_2 含量等参数,对不同油溶性催化剂进行性能优选。

由图1可见:辽河油田稠油经不同催化剂催化氧化后,降粘效果差异明显,MnA的降粘效果最差,其他催化剂降粘效果相对较好,尤其是CuB、MnB和FeB这3种催化剂使稠油粘度由 $8\ 088\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 分别降至 $1\ 171$ 、 $1\ 115$ 和 $935\text{ mPa}\cdot\text{s}$,FeB的降粘率最高,可达88.44%;稠油经ZnB、FeB和RhB催化氧化后,所得氧化稠油酸值相对较高,经CuA、CuB和FeB催化氧化后,氧化尾气中 CO_2 的含量较高,由于酸值越大或产生的 CO_2 含量越高,表明消耗掉的氧气越多,稠油被氧化程度越明显,说明FeB的催化氧化效果更好。因此,综合考虑降粘率、稠油酸值及尾气中 CO_2 含量,选取FeB作为最优的油溶性催化剂。

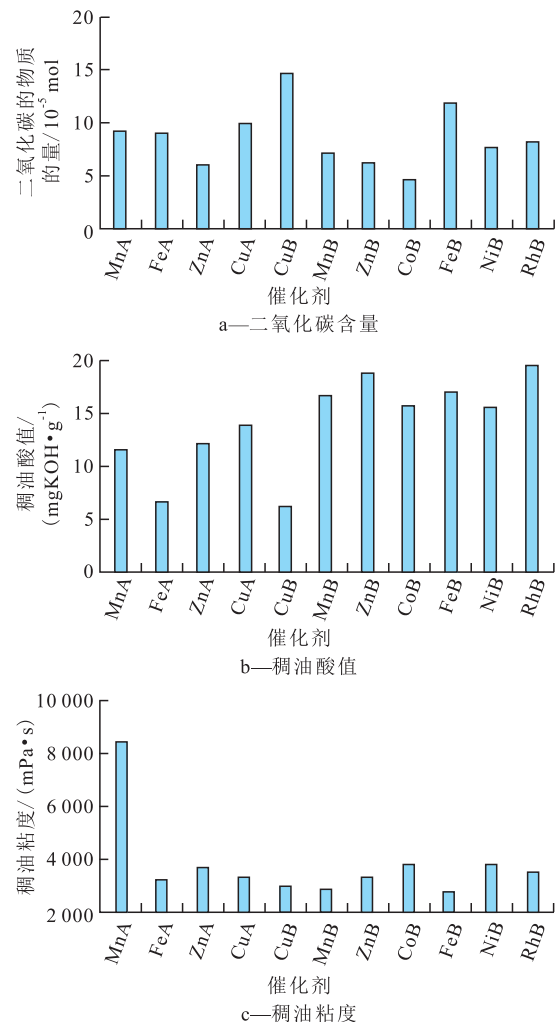


图1 不同催化剂的氧化降粘效果

Fig.1 Effects of oxidizing reduction using different catalysts

2.1.2 微乳催化剂制备

将优选的油溶性催化剂FeB按不同质量比溶于馏分油,然后加入水和乳化剂,在乳化机内乳化获得5种微乳体系(表1),选取稳定性好的微乳体系

表1 微乳体系各组分质量分数
Table1 Mass fraction of different components in microemulsion system %

体系	馏分油	水	催化剂	乳化剂
I	50	47.3	1.5	1.2
II	45	52.3	1.5	1.2
III	40	57.3	1.5	1.2
IV	35	62.3	1.5	1.2
V	30	67.3	1.5	1.2

作为实验用微乳催化剂。

分析5种微乳体系油相厚度(图2a)可以看出,体系I,II,IV和V静置1d后均有油析出,且体系II油相厚度大于3cm,分层速度最快,而体系III静

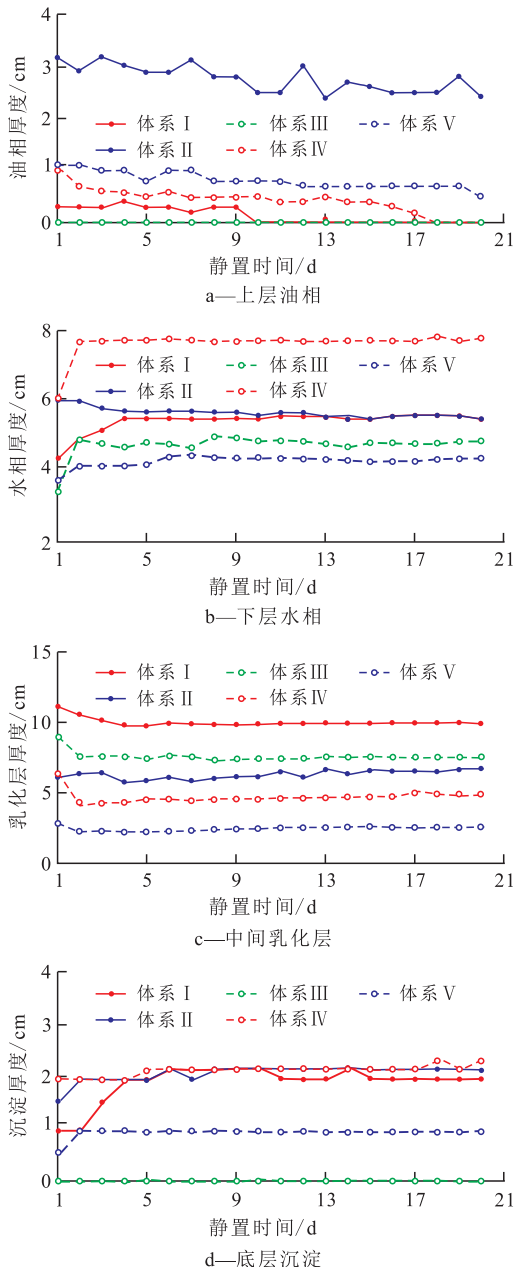


图2 微乳体系各层厚度随时间的变化

Fig.2 Thickness change of each layer in the microemulsion system with time

置20d一直未有油析出,说明体系III稳定效果较好。分析水相厚度(图2b)发现,5种体系静置1d后均有水析出,体系II和IV分层速度最快且水相透明,体系I和III分层速度相对较慢且水相浑浊,体系V分层速度最慢但水相透明,说明体系I和III相对稳定。分析中间乳化层和底层沉淀情况(图2c,图2d)可知:静置1d后,体系V乳化层厚度最小,体系II,III和IV乳化层厚度相对较大,体系I乳化层厚度最大;体系I,II和IV静置5d后不断有沉淀析出,体系III一直无沉淀析出,表明体系III相对稳定。

综合考虑选取体系III作为实验用微乳催化剂,其中催化剂、馏分油、水和乳化剂各组分的质量分数分别为1.5%,40%,57.3%和1.2%。

2.2 微乳催化剂性能评价

2.2.1 氧化降粘性能评价

以辽河油田稠油为研究对象,分析了微乳催化剂的氧化降粘作用,并对比了水溶性催化剂FeB与微乳催化剂对稠油的氧化降粘效果。在微乳催化剂与稠油质量比为0.3%(其中微乳催化剂质量以FeB质量计算)、油水质量比为1:1、空气与稠油体积比为48:1、氧化温度为200℃和反应时间为12h的条件下进行催化氧化实验。

稠油组分碳数分布(图3)表明,氧化前,稠油中仅检测到C₆以上的组分,而氧化后出现C₄和C₅组分,且总含量达0.79%,C₂₀以上组分含量由2.3%降至1.29%。由稠油四组分分析结果可知,氧化后稠油中饱和烃和芳香烃总含量由52.87%增至56.37%,胶质和沥青质总含量由47.13%降至43.63%。对比馏程实验结果(表2)发现,氧化后,稠油初馏点由87℃降为68℃;在馏出体积为5%~30%时,馏出温度均低于氧化前,尤其是当馏出体积为25%时,温差高达79℃。以上皆表明稠油中重质组分发生裂解,重质组分转化为轻质组分,轻质组分含量增多。

尾气中氧气含量和稠油酸值结果显示:经油溶

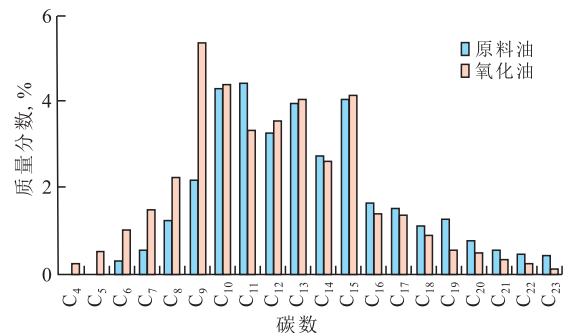


图3 氧化前后稠油组分碳数分布

Fig.3 Carbon number distribution of heavy oil components before and after oxidation

表2 氧化前后稠油馏程分析结果
Table2 Comparison of boiling range between crude oil and oxidated oil

馏出体积, %	馏出温度 / °C	
	氧化前	氧化后
0(初馏点)	87	68
5	140	115
10	184	166
15	208	180
20	260	207
25	279	200
30	235	215

性催化剂 FeB 与微乳催化剂催化氧化后, 氧气含量由 21% 分别降至 11.91% 和 11.05%; 稠油酸值由 4.04 mgKOH/g 分别增至 17.11 和 17.74 mgKOH/g, 表明稠油中生成一定量的石油酸, 对稠油降粘具有一定的贡献作用。

综合分析可知, 稠油中轻质组分含量增加和界面活性物质生成两者共同作用使稠油粘度降低。实验结果表明, 稠油经微乳催化剂与油溶性催化剂 FeB 氧化后, 其粘度均大幅降低, 分别降为 890 和 935 mPa·s, 降粘率均超过 88%, 两者的氧化降粘效果明显且区别不大。

2.2.2 微乳催化剂适应性评价

在微乳催化剂与稠油质量比为 0.2%、油水质量比为 2:3、空气与稠油体积比为 40:1、氧化温度为 200 °C 和反应时间为 120 h 的条件下, 以辽河油田稠油和绥中 36-1 油田稠油为研究对象, 考察了其对不同粘度稠油的氧化降粘效果。结果表明, 辽河油田稠油和绥中 36-1 油田稠油经催化氧化后, 稠油粘度分别由氧化前的 8 088 和 2 004 mPa·s 降至 683 和 267 mPa·s, 降粘率分别为 91.5% 和 86.68%, 降粘效果明显。

3 结束语

利用油溶性催化剂 FeB 制备的微乳催化剂与稠油具有较好的相溶性, 并能在稠油中实现更好的分散。同时, 注入过程中微乳催化剂不以油为携带介质, 可由水携带。因此, 与普通固体催化剂和液体催化剂相比, 微乳催化剂在应用时具有易注入、易运输和安全性更高等优点。

在实验条件下, 微乳催化剂使辽河油田稠油和绥中 36-1 油田稠油的粘度由 8 088 和 2 004 mPa·s 分别降至 683 和 267 mPa·s, 降粘效果明显。氧化降

粘使稠油粘度不可逆降低, 从而提高了稠油的流动能力, 有利于稠油的开采与运输。

参考文献:

- [1] 崔敏, 李传, 文萍, 等. 表面活性剂对油溶性降黏剂降黏效果的影响及作用机制[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2013, 37(3): 161-166.
Cui Min, Li Chuan, Wen Ping, et al. Influence and mechanism of surfactants on viscosity reduction effect of oil-soluble viscosity depressant [J]. Journal of China University of Petroleum: Natural Science Edition, 2013, 37(3): 161-166.
- [2] 李兆敏, 鹿腾, 陶磊, 等. 超稠油水平井 CO₂ 与降黏剂辅助蒸汽吞吐技术[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(5): 600-605.
Li Zhaomin, Lu Teng, Tao Lei, et al. CO₂ and viscosity breaker assisted steam huff and puff technology for horizontal wells in a super-heavy oil reservoir [J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(5): 600-605.
- [3] 赵琳, 李爱芬, 李会会, 等. 三季铵盐表面活性剂界面性能及驱油效果评价[J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(1): 72-74.
Zhao Lin, Li Aifen, Li Huihui, et al. Evaluation on interfacial properties and displacement effect of tri-quaternary ammonium salt [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2012, 19(1): 72-74.
- [4] 吴川, 雷光伦, 姚传进, 等. 纳米镍催化剂对胜利超稠油水热裂解降黏的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2011, 35(1): 164-168.
Wu Chuan, Lei Guanglun, Yao Chuanjin, et al. Influence of nano-nickel catalyst on viscosity reduction of Shengli extra-heavy oil by aquathermolysis [J]. Journal of China University of Petroleum: Natural Science Edition, 2011, 35(1): 164-168.
- [5] 康万利, 刘延莉, 孟令伟, 等. 永平油田稠油自发乳化降黏剂的筛选及驱油效果评价[J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(1): 59-61.
Kang Wanli, Liu Yanli, Meng Lingwei, et al. Screening of emulsified viscosity reducer on heavy crude oil and effect evaluation of oil displacement, Yongping oilfield in Jilin [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2012, 19(1): 59-61.
- [6] 党红, 姚瑞香, 程远忠, 等. 板桥底水稠油油藏水平井微生物降黏技术[J]. 特种油气藏, 2013, 20(2): 108-110.
Dang Hong, Yao Ruixiang, Cheng Yuanzhong, et al. Microbial viscosity reduction with horizontal well for heavy oil reservoir with bottom water in Banqiao oilfield [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2013, 20(2): 108-110.
- [7] 陶磊, 李兆敏, 毕义泉, 等. 胜利油田深薄层超稠油多元复合开采技术[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 732-736.
Tao Lei, Li Zhaomin, Bi Yiquan, et al. Multi-combination exploiting technique of ultra-heavy oil reservoirs with deep and thin layers in Shengli Oilfield [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 732-736.
- [8] 潘洪哲, 包木太, 林军章, 等. 内酯型槐糖脂生物表面活性剂性能评价[J]. 油气地质与采收率, 2013, 20(5): 84-87.
Pan Hongzhe, Bao Mutai, Lin Junzhang, et al. Study on perfor-

- mance about a kind of lactone sophorolipids biosurfactant [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2013, 20(5): 84-87.
- [9] 秦文龙.注蒸汽辅助催化剂对稠油的改质实验研究[J]. *钻采工艺*, 2010, 33(3): 95-95, 108.
- Qin Wenlong. Upgrading experiment of heavy oil under steam injection with catalyst [J]. *Drilling & Production Technology*, 2010, 33(3): 95-95, 108.
- [10] 罗强, 吴永峰, 李东文, 等.空气辅助蒸汽吞吐低温催化氧化实验研究[J]. *油气地质与采收率*, 2012, 19(5): 72-74.
- Luo Qiang, Wu Yongfeng, Li Dongwen, et al. Steam stimulation with air by low-temperature oxidation at presence of additives [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2012, 19(5): 72-74.
- [11] Levitt D B, Jackson A C, Heinson N C, et al. Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants [R]. SPE 100089, 2006.
- [12] 全红平, 黄志宇, 张太亮, 等.油溶性枝型稠油降粘剂的合成与性能评价[J]. *油气地质与采收率*, 2012, 19(1): 69-71.
- Quan Hongping, Huang Zhiyu, Zhang Tailiang, et al. Synthesis and evaluation of oil soluble viscosity reducer for heavy oils [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2012, 19(1): 69-71.
- [13] 包木太, 范晓宁, 曹秋芳, 等.稠油降黏开采技术研究进展[J]. *油田化学*, 2006, 23(3): 284-288.
- Bao Mutai, Fan Xiaoyu, Cao Qiufang, et al. Progress in viscosity reducing technologies for recovery of viscous crude oils [J]. *Oil-field Chemistry*, 2006, 23(3): 284-288.
- [14] Busolo M A, Mogollon J L, Rojas F, et al. Permeability modifications by in-situ cations hydrolysis [R]. SPE 64990, 2001.
- [15] 刘鹏, 王业飞, 张国萍, 等.表面活性剂驱乳化作用对提高采收率的影响[J]. *油气地质与采收率*, 2014, 21(1): 99-102.
- Liu Peng, Wang Yefei, Zhang Guoping, et al. Study of emulsification effect on oil recovery in surfactant flooding [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2014, 21(1): 99-102.
- [16] 崔亚军, 唐晓东, 蒲育, 等.鲁克沁稠油井筒乳化降粘的实验室研究[J]. *化工时刊*, 2009, 23(10): 13-16.
- Cui Yajun, Tang Xiaodong, Pu Yu, et al. A laboratory study on viscosity reduction of Lukeqin extra-heavy crude oils through emulsification in water in wellbore [J]. *Chemical Industry Times*, 2009, 23(10): 13-16.
- [17] 石油化工科学研究院. GB/T 264—1983 石油产品酸值测定法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1983.
- Research Institute of Petroleum Processing. GB/T 264—1983 Determination of acid number of petroleum products [S]. Beijing: Standards Press of China, 1983.
- [18] 车泽永, 罗爱. SH/T 0509—1992 石油沥青组分测定法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- Che Zeyong, Luo Ai. SH/T 0509—1992 Determination of asphalt component [S]. Beijing: Standards Press of China, 1993.
- [19] 李静怡, 王丽敏, 李晓云. GB/T 18255—2000 焦化粘油类产品馏程的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- Li Jingyi, Wang Limin, Li Xiaoyun. GB/T 18255—2000 Determination of coking sticky oil products distillation range [S]. Beijing: Standards Press of China, 2000.

编辑 常迎梅

(上接第106页)

- Wang Guangfu, Xu Jian, Wang Duanping, et al. The water displacement recovery in different kinds of fault block sandstone reservoirs, Sinopec [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(4): 96-98.
- [5] 刘睿, 姜汉桥, 刘同敬, 等.复杂小断块边水油藏采收率预测新方法[J]. *油气地质与采收率*, 2010, 17(1): 64-67.
- Liu Rui, Jiang Hanqiao, Liu Tongjing, et al. New method of predicting recovery ratio of the complex small fault blocks reservoir with edge water [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2010, 17(1): 64-67.
- [6] 王端平, 杨勇, 牛栓文, 等.东辛复杂断块油藏层块分类评价方法与调整对策[J]. *油气地质与采收率*, 2012, 19(5): 84-87.
- Wang Duanping, Yang Yong, Niu Shuanwen, et al. Layer block classification evaluation and adjustment of complicated fault block oil reservoir [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2012, 19(5): 84-87.
- [7] Feng Qihong, Chen Xianchao, Zhang Ge. Experimental and numerical study of gel particles movement and deposition in porous media after polymer flooding [J/OL]. *Transport in Porous Media*, 2013, 96(2).
- [8] 秦积舜, 李爱芬. 油层物理学 [M]. 东营: 石油大学出版社, 2003: 211-217.
- Qin Jishun, Li Aifen. *Reservoir Physics* [M]. Dongying: Press of University of Petroleum, 2003: 211-217.
- [9] 姜汉桥, 姚军, 姜瑞忠. 油藏工程原理与方法 [M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2006: 105-107.
- Jiang Hanqiao, Yao Jun, Jiang Ruizhong. *Principle and Method of Reservoir Engineering* [M]. Dongying: Press of China University of Petroleum, 2006: 105-107.
- [10] 王增林, 王敬, 刘慧卿, 等.非均质油藏开发规律研究[J]. *油气地质与采收率*, 2011, 18(5): 63-66.
- Wang Zenglin, Wang Jing, Liu Huiqing, et al. Study on development characteristics for heterogeneous reservoir [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2011, 18(5): 63-66.

编辑 王星