

稠油降粘技术研究进展

孟科全¹, 唐晓东¹, 邹雯炆², 崔盈贤¹

(1 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500 2 佛山中油高富石油有限公司, 广东 佛山 528531)

摘 要:随着稠油开采量的增加,稠油降粘技术越来越受到广泛关注。综述了目前常用的稠油降粘方法,包括物理降粘法、化学降粘法和微生物降粘技术的降粘原理、优缺点及研究进展。介绍了西南石油大学的稠油催化氧化降价研究成果。通过分析,认为催化降粘和微生物降粘技术具有一定优势,应用前景较好。

关键词:稠油;降粘;催化降粘;微生物降粘

文章编号: 1006-5539(2009)03-0030-05

文献标识码: A

我国稠油资源分布十分广泛,已在 12 个盆地发现了 70 多个重质油田,预计资源量可达 300×10^8 t 以上^[1]。随着轻质油可采储量的减少以及石油开采技术的不断提高,21 世纪开采稠油所占的比重将会不断增大。稠油具有特殊的高粘度和高凝固点特性,高含量的胶质和沥青质是造成稠油粘度高的主要原因。解决稠油的粘度问题,对稠油开采和管输等具有重要的意义。

目前,稠油降粘方法主要分为物理降粘和化学降粘两大类。物理降粘主要有掺稀油降粘、加热降粘、微波降粘等方法。化学降粘包括以油溶性降粘剂、表面活性剂、催化降粘等。微生物降解作为新型降粘技术,越来越受到关注。这些方法各有其优缺点,方法的选用要依据油田特性和管输的要求。本文主要叙述了应用于稠油开采、集输和管输过程中的各种稠油降粘技术。

1 物理降粘技术

1.1 掺稀油降粘

1.1.1 降粘原理^[2]

一般当稠油和稀油的粘度指数接近时,混合油粘度符合下式:

$$\mu_{\text{混}} = x \mu_{\text{稀}} + (1-x) \mu_{\text{稠}}$$

式中: $\mu_{\text{混}}$, $\mu_{\text{稀}}$, $\mu_{\text{稠}}$, 分别为混合油、稀油及稠油

在同一温度的粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; x 表示稀油的质量分数。在我国辽河高升油田的稠油中,掺入 1/3 的稀油量, 50°C 时粘度由 $2 \sim 4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 降为 $150 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

1.1.2 优缺点

优点:可以直接利用常规的原油输送系统来输送稠油;在停输期间不会发生稠油凝固现象。

缺点:稀油来源必须要有保障;需要专用的管线把稀油从产地输至油田与稠油掺混;稠油中掺入稀油,对稠油和稀油的油质都有较大的影响,很难最有效地利用稠油和稀油资源。

掺入稀油(包括天然气凝析液、原油的馏分油、石脑油等)稀释一直是稠油降粘减阻输送的主要方法。稀油来源方便并且充足时,稀释降粘技术是最简单且有效的。目前,稠油掺稀输送方法已在加拿大、美国、委内瑞拉得到了广泛的应用。在我国,新疆油田、胜利油田、河南油田等国内油田对距离较远的接转站,均采用掺稀油降粘流程^[3]。

1.2 加热降粘

1.2.1 优点

加热方式上,主要有蒸气热水加热法和电加热法。近些年来,电加热法应用得越来越广泛。电加热法具有以下优点: a) 可以在较大的范围内调节温度; b) 可间歇加热,沿管线可以有不同的加温强度; c) 热效率高; d) 适应性强,惯性小,容易实现自动化运行; e) 结构紧凑,金属材料用量少; f) 装配简单。

收稿日期: 2008-12-28

基金项目: 863 计划课题(2006AA09Z325); 中国石油天然气集团公司中青年创新基金(06E1015)

作者简介: 孟科全(1983-),男,天津人,在读硕士,现从事提高原油采收率的研究工作。电话: 15928044489

在印尼苏门答腊的扎姆鲁得油田已成功应用多年; 在国内, 解决了超稠油生产中原油输送、储存和外运的技术难题^[4]。

1.2.2 存在问题

此法能耗高, 占输量 1% 以上的原油被烧掉和损耗, 经济损失大; 当管线温度降至环境温度时, 经常会发生凝管事故。因此, 应减少或取代加热输送方式, 但属蒸气吞吐开采的稠油, 从井口出来的油温就高达 130℃, 这样就应结合热采进行热输。

1.3 微波降粘

微波辐射具有热效应与非热效应两种功能, 利用微波非热效应对稠油进行改性, 改变稠油的化学组分, 不可逆地改善了稠油的流变性, 以达到快速降

粘的目的。

1.3.1 降粘原理^[5]

由于稠油胶体结构的微观不均匀性、微波加热的选择性, 致使在微波加热过程中, 稠油内部温度的宏观分布和微观分布的不均匀, 在稠油内部的某些位置出现了沥青质胶粒的温度超过胶质沥青质的热解温度的局部过热现象, 部分胶质沥青质的热解使其化学结构变化和含量减小, 稠油其它组分增加。沥青质胶质含量的变化导致了稠油的流变性改变, 在大多数情况下, 这种变化有利于稠油的开发和集输。

1.3.2 特点^[6]

图 1 表示大港稠油在微波处理过程中的变化过程。

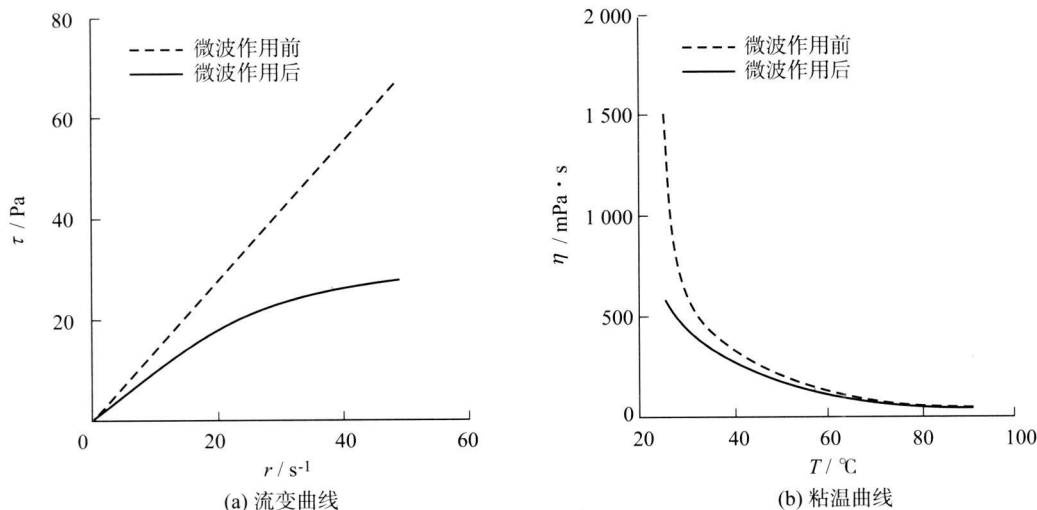


图 1 微波作用前后大港稠油的流变曲线和粘温曲线

从曲线 (a) 可以看出, 未经微波处理的稠油流变曲线呈现牛顿流体的特点, 即剪切应力和剪切速率为线形关系; 而微波处理后呈现非牛顿流体的特点。这是因为未处理的稠油, 处于结构粘度未破坏的阶段, 而微波处理后的稠油由于结构破坏极限应力减低, 进入结构粘度逐渐破坏阶段, 故出现非牛顿特性。且微波作用后的稠油流变曲线的斜率明显小于微波作用前的流变曲线的斜率, 即微波处理后的稠油的表现粘度明显小于作用前的稠油表现粘度。这说明微波作用后稠油内部沥青质胶粒结构强度降低, 沥青质胶质的含量比降低。曲线 (b) 所示, 低温段 (20 ~ 50℃ 之间), 微波处理后稠油的粘温曲线明显低于微波处理前稠油的粘温曲线, 即在相同温度时, 处理后稠油的表现粘度明显低于处理前稠油的

表现粘度。这种粘度的改变意味着沥青质胶质的浓度和大小发生不可逆变化。在高温段, 由于粘度较低, 两条曲线几乎重合在一起。

2 化学降粘技术

2.1 表面活性剂降粘

2.1.1 降粘原理^[7~9]

表面活性剂降粘常归结为三种机理: a 乳化降粘, 即在活性剂作用下使 W/O 型乳状液反相成为 O/W 型乳状液而降粘; b 破乳降粘, 即活性剂使 W/O 型乳状液破乳而生成游离水, 根据游离水量和流速, 形成“水套油心”, “悬浮油”, “水漂油”而降粘;

∑吸附降粘,即活性剂分子吸附于管壁上或油层间而减少摩擦阻力。这三种降粘机理往往同时存在,但活性剂和条件不同时,起主导作用的降粘机理也不同。

2 1.2 研究与应用

目前表面活性剂大多根据协同作用原理,采用多元复配型配方,同时包含非离子型表面活性剂和离子型表面活性剂,部分配方中还加入碱、C₁~C₄醇、生物聚合物和冰点抑制剂等助剂^[10~11]。目前表面活性剂降粘技术发展比较成熟,已广泛应用于国内外稠油开采和输送,文献^[12~14]详细报道了国内外使用表面活性剂降粘的情况。

近年来,纳米技术应用于原油降粘中,即在表面活性剂中加入一些改性的纳米材料,使油、水、表面活性剂和助表面活性剂一起形成纳米乳液,这种乳液具有热稳定性和各向同性的多组分分散体系^[15]。纳米乳液与普通乳液相似,但也有根本区别:普通乳液的形成一般需要搅拌等外界提供能量,而纳米乳液则自动形成;普通乳液是热力学不稳定体系,而纳米乳液是热力学稳定体系,不易发生聚结。

2 1.3 存在问题

目前,表面活性剂降粘仍存在较多问题: a 采出后破乳困难,污水处理难度大; b 由于稠油组成的差异,表面活性剂对稠油的选择性差; c 降粘剂的高抗温、抗盐、抗矿化度的能力有限,即使效果较好但成本较高,不经济。因此研究廉价的耐盐、耐高温的表面活性剂是今后乳化降粘技术的一个重要方向。

2 2 油溶性降粘剂降粘

2 2.1 降粘机理

使用油溶性降粘剂是克服乳化降粘技术缺陷的一种很有前途的方法,是在降凝剂技术的基础上发展起来的一种新技术。其机理是:降粘剂分子借助强的形成氢键能力和渗透、分散作用进入胶质和沥青质片状分子之间,部分拆散平面重叠堆砌而成的聚集体,形成片状分子无规则堆砌、结构比较松散、有序程度较低、空间延伸度不大、有降粘剂分子参与(形成新的氢键)的聚集体,从而降低稠油粘度。

2 2.2 应用与研究

国外关于稠油油溶性降粘剂的报道极少,大多数是以降凝剂为主的流动性改进剂成功应用于高凝、高粘原油输送方面的报道^[16~18]。国内近年研究应用的降粘降凝剂见表 1^[19~20]。

2 2.3 存在问题及发展趋势

从实际情况看,有两个问题亟待解决:一是降粘剂的作用机理;二是降粘剂对原油的选择性。目前,使用油溶性降粘剂进行稠油降粘开采较为可行的方法,是将油溶性降粘剂与稀释剂、乳化剂或热力方法配合使用,作为降低降粘费用或提高降粘效率的一种辅助手段。多种降粘剂及各类助剂复配使用既可扩大适用范围,也可改善降粘效果。对酯型降粘剂而言,比较有前途的复配物是与原油石蜡烃碳数分布相匹配的酯型降粘剂、高分子表面活性剂及全氟表面活性剂^[21]。

表 1 国内主要研究和应用的油溶性降粘降凝剂

主要成分	研制单位	原油种类及输送管道	应用效果
EMS复合型原油降凝降粘剂	石油勘探开发研究院油田化学所	冀东油田 104—5 区块沥青基稠油	用量为 400 mg/L,剪切速率 81 s ⁻¹ , 35℃的粘度由 3 423 mPa·s 降到 71 mPa·s,降粘率为 71%。
H89—2	河北工业大学	青海原油	用量为 150 mg/L,原油凝点下降 19.5℃;剪切速率 11.5 s ⁻¹ , 20℃的粘度降低 98.5%。
复合降粘降凝剂	沈阳化工学院	辽河稠油	用量为 4 000 mg/L,原油凝点下降 12℃,剪切速率 100 s ⁻¹ , 50℃的粘度降低 56.7%。
MSA油溶性降粘剂	胜利油田采油工艺研究院等	吐哈吐玉克特稠油	用量为 100~200 mg/L,以 20%稀油为携带液,可使原油粘度下降 90%以上。
AAMAS降凝剂	石油大学	胜利原油	用量为 300 mg/L,原油凝点下降 15℃,剪切速率 175 s ⁻¹ , 20℃的粘度降低 88%。
EP—18油溶性降粘剂	华东理工大学	辽河特稠油	用量为 2 000 mg/L,剪切速率 5 675 s ⁻¹ , 50℃的粘度降低 50%。
丙烯酰胺、苯乙烯、甲基丙烯酸高碳醇酯	西南石油大学	南阳稠油	用量为 400 mg/L,降粘率可达 70%。

2.3 催化降粘

2.3.1 降粘机理

蒸气驱或者蒸气吞吐的注蒸气阶段油层温度达 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$, 在此温度范围内, 稠油可在催化剂的作用下, 其胶质与沥青质在硫键处发生断裂, 不可逆的降低了稠油的粘度, 提高了油品的品位。

文献^[22]对水热裂解的机理进行研究: 根据化学键理论, 在 C—O(键能 360 kJ/mol), C—S(键能 272 kJ/mol)和 S—H键(键能 368 kJ/mol)三者中, C—S键能最小。且 S 的电负性大于 C 故有机硫化物中, S 带负电而 C 带正电, 与催化剂结合的水分子中的 H⁺进攻 S 而 OH⁻进攻 C 使电子云发生偏移, 造成了 C—S 键能进一步降低。因此, 发生水热裂解反应时稠油中有机硫化物 C—S 键断裂, 使沥青质的含量降低, 导致稠油粘度的降低。

2.3.2 研究现状

范洪富, 刘永建等^[23~24]在辽河油田部分区块进行水热裂解先导实验, 并通过加入某些助剂使稠油与催化剂充分接触, 取得了初步的成果。宋向华等^[25]实验考察了胜利孤东稠油井下乳化/催化水热裂解复合降粘效果, 该法成功用于孤东两口蒸汽吞吐井, 作业后初期采出的原油粘度由 $9\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 降低到 $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右。

唐晓东等^[26~27]以过渡金属有机酸盐为催化剂对辽河稠油进行催化氧化降粘试验。在一定氧化条件下, 稠油中的羧酸含量上升, 粘度略有增加。向氧化油中加入一种廉价助剂 SW-1 和水, 搅拌形成稳定的 O/W 乳化液, 最终降粘率达 90% 以上。该法用于渤海 SZ36-1 稠油, 降粘率可达 96%。

催化降粘的优点: 因裂解的作用降低了稠油的粘度, 提高它的流动性; 在催化剂的作用下, 稠油的部分重组分在井下进行了改质, 减轻了炼厂加工稠油的压力。在低温或常温下采油受到一定的限制, 而且选择催化剂也比较难。

3 微生物降粘技术

化学降粘方法所用的化学剂, 通常难以降解, 会造成严重的环境污染, 而微生物降粘方法, 效率高, 且无二次污染, 因此发展前景良好。微生物降粘主要基于以下两点^[28~29]: a 微生物将长链饱和烃降解为中短链烃, 使饱和烃平均分子链变短, 从而原油粘度降低; b 微生物作用于胶质和沥青质, 产生长链

分子脂肪酸及含羰基化合物等生物表面活性物质, 降低油水界面张力、乳化原油, 降低原油粘度。

张翠竹等^[30~31]从大港炼油厂污水中筛选到一株地衣芽孢杆菌 NK-X₅, 在含糖培养基中培养时产生脂肽类生物表面活性剂, 对高含胶质沥青质油的降粘率高达 50% 以上, 增溶与脱附作用显著, 使油水形成 W/O 型乳状液, 还可使高含蜡油有效地乳化分散, 且耐受高温和高浓度盐 (尤其是 Ca^{2+}), pH 适应范围较广, 是一种有潜力的生物表面活性剂, 在稠油开采和运输中具有良好的应用前景。

张金波等^[32]通过菌种筛选, 培养出了适合克拉玛依稠油的菌种, 该菌株可通过产生生物表面活性剂降低稠油油水界面张力, 形成油水乳状液, 降低稠油的粘度。

易绍金等^[33]筛选培养出的菌种 WS-SP3 对三个油田的稠油降粘率均达 50% 以上, 具有较好的普遍性和高效性; 能有效降解稠油重质组分; 产生生物表面活性物质, 乳化稠油; 降低培养液表面张力和降低培养液 pH 值等。证明该菌种在不同油田稠油微生物开采中具有较好的实用潜力。

4 结论与展望

a 掺稀油降粘、加热降粘和表面活性剂降粘技术, 已在稠油开采、管输过程中, 得到广泛应用。其余各方法, 虽优点突出, 目前还难以大规模应用。

b 降粘方法中, 催化降粘和微生物降粘技术, 应用前景最好。未来研究方向: 一是新型催化剂的研制, 适合低温或常温, 且裂化效果高的催化降粘催化剂; 二是培养、筛选降解胶质沥青质的优良菌种, 且该菌种要有强的适应性和普遍性。

参考文献:

- [1] 于连东. 世界稠油资源的分布及其开采技术的现状与展望[J]. 特种油气藏, 2002 8(2): 98-103
- [2] 罗敬义. 辽河油田稠油集输工艺[J]. 石油规划设计, 1992 3(1): 48-51.
- [3] 宋新红, 王冠, 李侠. 提高稠油集输系统效率的措施及认识[J]. 国外油田工程, 2003 19(4): 65-67.
- [4] 吴德兴. 超稠油集输的伴热技术与优化[J]. 油气田地面工程, 2000 19(2): 19-20
- [5] 张华, 冯兵, 董凤娟, 等. 微波对稠油作用机理的数学模型研究[J]. 特种油气藏, 2006 13(5): 100-102

- [6] 王 颖. 稠油微波加热降粘机理的研究 [D]. 北京: 中国科学院电子学研究所, 2002
- [7] Luigi Bertero, Alberto Dilullo, Amelia Lentini. An Innovative Way to Produce and Transport Heavy Oil Through Dispersion in Water: Laboratory Study and Field Test Results [J]. SPE 28543 Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, 25-28 September 1994, 283-295
- [8] 赵国玺. 表面活性剂化学 [M]. 北京: 北京石油大学出版社, 1984, 382-408
- [9] Nehal S A, Amal M N, Nael N Z. Formation of Fluid Heavy oil-in-water Emulsions for Pipeline Transportation [J]. Fuel, 1999, 78(5): 593-600
- [10] 黄 敏, 李芳田, 史足华. 稠油降粘剂 DJH-1 [J]. 油田化学, 2000, 17(2): 137-139
- [11] Bayram Karpakci, Yvonne Jeans. Surfactant Combinations and Enhanced Oil Recovery Method Employing Same [J]. US 4811788, 1989
- [12] 彭 朴. 采油用表面活性剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [13] Browne G E. Downhole Emulsification: Viscosity Reduction Increases Production [J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1996, 35(4): 25-31
- [14] Gregoli A A. Low-Temperature Pipeline Emulsion Transportation Enhancement [J]. US 5156652, 1992
- [15] 崔迎春, 李家芬, 苏长明. 纳米技术在石油工业上游领域应用初探 [J]. 钻井液与完井液, 2003, 20(6): 11-12
- [16] Mishra M K, Raymond G. Pour Point Depression via Anionic Polymerization of (meth) Acrylamonomers [J]. US 5834408, 1998
- [17] Mishra M K, Saxton R G. Novel Pour Point Depressants via Anionic Polymerization of (meth) Acrylamonomers [J]. EP 00911348A3, 2000
- [18] Fischer J. Terpolymer of Ethylene Vinyl Acetate and Iso-butylene Useful as Pour Point Depressants in Crude Oil [J]. US 5256166, 1993
- [19] 张凤英, 李建波, 诸 林, 等. 稠油油溶性降粘剂研究进展 [J]. 特种油气藏, 2006, 13(2): 1-4
- [20] 吴本芳, 郭金波. 稠油油溶性降粘剂研究进展概况 [J]. 油气储运, 2003, 22(2): 1-6
- [21] 李佳宁, 刘 琼. 论稠油在 21 世纪能源中的地位 [J]. 油气田地面工程, 2000, 19(4): 4-6
- [22] 刘永建, 钟立国, 范洪福, 等. 稠油水热裂解反应及其降粘机理 [J]. 大庆石油学院学报, 2002, 26(3): 95-98
- [23] 范洪富, 刘永建, 赵晓非, 等. 国内首例井下水热裂解催化降粘开采稠油现场试验 [J]. 石油钻采工艺, 2001, 23(3): 42-44
- [24] 陈尔跃, 刘永建, 葛红江, 等. 辽河稠油沥青质在催化水热裂解反应中的降解 [J]. 大庆石油学院学报, 2005, 29(5): 9-11
- [25] 宋向华, 蒲春生, 刘 洋, 等. 井下乳化/水热催化裂解复合降粘开采稠油技术研究 [J]. 油田化学, 2006, 23(2): 153-157
- [26] Tang Xiaodong, He Bai, Cui Yingxian, et al. Feasibility Study of Heavy Oil Recovery by Air Injection Catalytic Oxidation Technique [J]. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室第四次国际学术会议论文集 (下册) [C]. 成都: 西南石油大学, 2007, 10, 1296-1301
- [27] 一种稠油注空气缓和催化氧化采油方法 [P]. CN 1987043A
- [28] 何正国, 向廷生, 梅博文. 微生物采油机理研究 [J]. 钻采工艺, 1999, 22(1): 19-21
- [29] 张廷山, 任明忠, 蓝光志, 等. 微生物降解作用对稠油理化性质的影响 [J]. 西南石油大学学报, 2003, 25(5): 1-4
- [30] 张翠竹, 张心平, 梁凤来, 等. 一株地衣芽孢杆菌产生的生物表面活性剂 [J]. 南开大学学报 (自然科学), 2000, 23(4): 41-45
- [31] 张翠竹, 梁凤来, 张心平, 等. 一种脂肽类生物表面活性剂的理化性质及其对原油的作用 [J]. 油田化学, 2000, 17(2): 172-176
- [32] 张金波, 鄢捷年. 微生物降粘提高稠油采收率技术初探 [J]. 钻采工艺, 2003, 26(4): 92-94
- [33] 易绍金, 邓 勇. 产表面活性剂菌在稠油乳化降粘中的实验研究 [J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(1): 59-61