中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 4 期: 451 ~ 458
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 重质油化学专刊

自由基引发剂强化稠油催化水热裂解降黏行为

刘义刚[1], 展学成[2,3], 邹剑[1], 张龙力[2*], 王秋霞[1], 张华[1], 周法元[1]

1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300459
2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580
3. 中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730060
*通讯作者, E-mail: llzhang@upc.edu.cn

收稿日期: 2017-08-17; 接受日期: 2017-12-07; 网络发表日期: 2018-01-16
国家科技重大专项(编号: 2016ZX05058003-006)和国家自然科学基金(编号: 21576292)资助项目

摘要 本文考察了自由基引发剂对胜利油田单56区块稠油样品催化水热裂解反应过程的协同强化作用. 在反应温度为220℃, 添加0.2 wt%的引发剂——过氧化二叔丁基, 使水热裂解后的降黏率由不加引发剂时的61.4%升高到72.7%. 此外, 在引发剂存在、150℃条件下, 降黏率可达到69.0%, 表明引发剂的加入可显著提高较低反应温度下的水热裂解效果. 对反应前后油样进一步分析发现, 反应样品中饱和分、芳香分、胶质和沥青质平均分子量均下降; 饱和分、芳香分含量增加, 而胶质、沥青质含量下降; 胶质、沥青质中氢碳原子比增加, 含硫量减少, 含氮量变化不大; 表明重质组分在水热裂解过程中发生了裂解反应、尤其是含硫官能团在水热裂解中发生了反应; 反应样品沥青质及胶质芳香环系的缩合程度降低. 实验结果表明, 反应过程中稠油重质组分发生了裂解, 而且胶质的裂解程度更大, 轻质组分含量增加, 导致稠油黏度降低、流动性提高, 在一定程度上改善了稠油的品质; 引发剂可以在较低温度下产生自由基, 从而使水热裂解反应在较低反应温度下有效进行.

关键词 稠油, 水热裂解, 降黏率, 引发剂

1 前言

随着石油的不断开采, 世界上常规石油储量不断减少, 在已探明的石油资源中, 稠油或超稠油所占比例越来越大[1]. 我国有着丰富的稠油和超稠油资源, 据不完全统计, 探明和控制储量约16亿吨, 分布在辽河、新疆、胜利、河南等油区, 成为我国原油产量的重要组成部分. 稠油的特征是黏度大、化学组成复杂, 稠油的这些特点对稠油的开采、储运、加工等造成了很大的困难[2]. 国内外开发了很多稠油开采技术, 截至目前, 已形成了以蒸汽吞吐、蒸汽驱为主的稠油热采, 以及以碱驱、聚合物驱、混相驱为主的稠油冷采.

稠油催化水热裂解降黏法作为稠油开采的新方法, 稠油在高温水蒸汽的作用下发生脱硫、脱氮、加氢、开环以及水煤气转换等一系列反应, 这些反应统称为水热裂解反应[3]. Clark等[4]发现稠油油藏中某些矿物对水热裂解反应具有一定的催化作用, 并对比研究了铁、锰、镍、钼、铜、锌等离子在模拟蒸汽的条件下对加拿大、委内瑞拉稠油水热裂解反应的催化作用. Montgomery等[5]研究发现, 在150~325℃之间的高

引用格式: Liu Y, Zhan X, Zou J, Zhang L, Wang Q, Zhang H, Zhou F. The aquathermolysis visbreaking behavior of heavy oil under the combined action of initiator. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 451–458, doi: 10.1360/N032017-00139

© 2018 《中国科学》杂志社

温作用区域, 除了加热增加稠油的流动性外, 高温蒸汽与重油混合物中的某些成分发生了化学反应, 如原油和水反应生成烃类气体、H_2S、CO_2和H_2等.

石斌等[6~8]将自由基引发剂应用于渣油减黏裂化、加氢裂化, 发现通过自由基引发剂的加入可以在较少的催化剂用量或较低的反应温度下实现重油同等的裂化水平, 并通过改变反应历程延迟结焦, 达到调整反应产物分布规律的目的.

在地层中, 油藏储层的温度一般随地层深度不同而有所差异; 在采用水蒸气驱油处理的油藏中, 储层的温度随着与注蒸汽井的距离的增加而迅速下降, 因此, 水热裂解反应适用的温度越低, 在储层中可以发生降黏反应的范围就越大[9].

在稠油水热裂解反应体系中添加自由基引发剂可以显著降低自由基链反应三个步骤(链引发、链转移和链终止)中活化能最高的链引发阶段的难度, 自由基引发剂可以在较低温度下诱导稠油大分子产生自由基, 再经过链转移反应引起其他大分子的裂解, 最终提高稠油水热裂解水平[10]. 本文研究了自由基引发剂与催化剂协同下对稠油水热裂解的促进作用, 以实现在较低的温度下对稠油的高效降黏改质, 适应油层温度的不均匀性, 提高稠油水热裂解的有效作用范围.

2 实验部分

2.1 试剂

实验试剂: 二茂铁、四氢萘、Span80、引发剂(过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔丁基)、正庚烷、甲苯、蒸馏水、乙醇. 试剂均为市售分析纯.

2.2 稠油基本性质的测定

研究样品为胜利油田单56区块稠油样品, 使用柱色谱法测定反应前后稠油SARA族组成[11]. 该稠油SARA(饱和分、芳香分、胶质、沥青质)四组分含量及VPO法数均相对分子量(简称分子量)的分析结果见表1.

2.3 稠油水热裂解降黏反应的室内评价

本研究中, 催化剂选用二茂铁, 加入量为稠油质量的0.2 wt%, 同时加入了2%的供氢剂(四氢萘)、0.05 wt%的表面活性剂Span80, 构成催化体系. 油样和蒸馏水混合比例m(油样):V(蒸馏水)=7 (g):3 (mL), 先将稠油与催化体系搅拌均匀, 倒入反应釜, 放入箱式电阻炉中在设定温度下反应24 h, 反应过程中釜内无外加压力和搅动. 反应结束后进行蒸馏脱水, 对脱水后的油样在50和80℃下测定黏度, 通过降黏率来评价催化剂的效果. 其降黏率VRR (Viscosity Reduction Ratio)由式(1)求得:

$$\mathrm{VRR}_T = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, T代表黏度测定温度(℃); η_0、η分别代表反应前、后脱水后稠油的黏度(mPa s).

本文在已有催化体系及优化的实验条件下, 考察引入自由基引发剂强化稠油催化水热裂解反应.

2.4 实验仪器

使用柱色谱法测定反应前后稠油SARA族组成的变化; 平均分子量测定采用德国Knauer K-7000的VPO相对分子质量测定仪, 溶剂为甲苯, 测定温度均为60℃; 采用德国Elemental公司VARIO EL Ⅲ型CHNS/O元素分析仪分析碳、氢、硫、氮含量; 采用德国Bruker公司Avance-500型核磁共振氢谱测定^{1}H-NMR; 使用美国Brookfield DV-Ⅲ型旋转黏度测定仪测定黏度.

3 结果与讨论

3.1 引发剂作用于稠油降黏的考察

3.1.1 加热反应对稠油黏度的影响

不同温度下, 仅对稠油进行加热处理, 反应24 h后,

表 1 稠油SARA四组分分析[a)]

稠油	饱和分	芳香分	胶质	C_7-沥青质
分子量 (g mol^{-1})	451	740	2338	11374
含量 (wt%)	21.8	26.6	46.0	5.6

a) 稠油样品50、80℃黏度分别为1.746×10^{5}和8143 mPa s.

进行黏度测定, 计算降黏率, 结果见表2.

由表2可知, 在不同温度下, 仅对稠油加热, 也有一定程度的黏度降低, 这是因为稠油胶体体系中存在缔合的大分子聚集体, 并包裹有小分子轻烃, 向体系中提供能量可以不可逆地破坏大分子缔合结构, 释放部分轻烃; 随体系温度升高, 轻烃的解吸效应增强, 同时部分存在弱键的大分子发生键的断裂、解聚等反应, 使稠油黏度得到一定程度改善, 裂解过程属于自由基机理.

3.1.2 引发剂单独作用于稠油反应

引发剂是一种容易分解成自由基的化合物, 结构上存在弱键, 其离解能100~170 kJ mol^{-1}, 远低于碳-碳键的键能(350 kJ mol^{-1})、碳-氧键的键能(360 kJ mol^{-1})、碳-硫键的键能(272 kJ mol^{-1}), 添加自由基引发剂可以在低温下高效引发自由基反应. 首先初步考察单独添加引发剂对稠油热反应后的降黏效果. 在油样中仅加入引发剂, 分别考察引发剂A为过氧化二叔丁基、B为过氧化苯甲酸叔丁酯、C为过氧化叔丁基, 引发剂添加量为油样质量的0.5 wt%, 在150℃下进行反应, 反应后测定黏度, 实验结果见表3.

由表3可知, 引发剂A和B的添加可提高降黏率. 自由基引发剂可以显著降低自由基链反应3个步骤(链引发、链转移和链终止)中活化能最高的链引发阶段的难度, 当链引发一旦发生, 可以在链传递阶段生成小分子烃类, 促进稠油轻质化. 对于重油大分子来说, 合适的自由基引发剂可以在较低温度下诱导大分子裂解产生自由基, 可促进裂解反应发生. 引发剂的应用具有选择性, 如引发剂C的加入则起反作用, 加入引发剂C的反应体系的降黏率显著低于不加引发剂的.

3.1.3 引发剂协同催化体系作用于稠油反应

在已有催化体系及优化的反应条件(见实验部分2.3)的基础上, 进行添加引发剂的考察实验: 催化剂和加氢剂用量不变, 选取引发剂A和B两种引发剂, 添加量为稠油质量的0.5 wt%, 在150℃下进行反应. 实验数据见表4.

由表4可以发现, 在没有引发剂存在时的催化体系中, 反应后50℃降黏率可达到61.4%, 80℃降黏率可达到52.4%. 添加两种引发剂可以使降黏率进一步提高, 引发剂A的促进效果优于引发剂B. 引发剂分子中存在

表 2 不同温度下热反应后稠油降黏率

反应温度 (℃)	VRR_{50} (%)	VRR_{80} (%)
100	12.6	12.9
150	17.5	16.8
200	22.9	19.1

表 3 3种引发剂强化稠油热反应后降黏率

引发剂	VRR_{50} (%)	VRR_{80} (%)
空白	17.5	16.8
A	23.9	19.0
B	20.2	18.5
C	13.0	12.0

表 4 引发剂A和B对稠油水热裂解反应的促进效果

反应体系	VRR_{50} (%)	VRR_{80} (%)
催化体系	61.4	52.5
催化体系+引发剂A	69.7	57.5
催化体系+引发剂B	63.2	53.5

弱键, 易分解生成自由基, 然后与稠油中大分子发生自由基链转移反应, 在较低温度下生成自由基, 而后经过自由基的传递和终止生成结构较简单的组分, 促进了稠油裂化改质. 其机理可简单阐述如下:

$$I\text{–}I \rightarrow 2\,I\cdot \quad (2)$$

$$I\cdot + R\text{–}R' \rightarrow I\text{–}R' + R\cdot \quad (3)$$

$$R\cdot + \text{富氢分子} \rightarrow RH \quad (4)$$

对原油样品、催化剂存在下的反应样品、催化体系和引发剂A存在下的反应样品进行组分组成和性质的分析. 对油样的SARA四组分组成、组分平均分子量、组分元素进行分析, 数据分别列于表5和6. 油样1代表催化体系存在下反应所得油样; 油样2指催化体系和引发剂A共同作用下反应的油样(引发剂浓度A添加量0.5 wt%, 反应温度为150℃).

由表5可见, 油样SARA组分组成在反应前后发生了明显变化. 相对于原油样品, 反应后的油样1和2的重质组分(沥青质和胶质)含量均出现下降, 轻质组分(饱和分和芳香分)含量均显著增长, 表明稠油水热裂解反应过程中, 重质组分向轻质组分转变, 与体系的黏度降低一致. 而且, 相对于油样1, 油样2中重质组分向轻质组分的转变更加显著, 表明引发剂的存在有助于强化

表 5 反应前后四组分分子量及含量变化

组分	组分含量 (wt%)			分子量 (g mol^{-1})		
	原油	油样1	油样2	原油	油样1	油样2
饱和分	21.8	24.1	24.8	451	449	444
芳香分	26.6	31.2	32.1	740	736	652
胶质	46.0	39.7	38.3	2338	1970	1789
沥青质	5.6	5.0	4.8	11374	7728	9450

表 6 胶质和沥青质反应前后元素分析

	胶质			沥青质		
	原油	油样1	油样2	原油	油样1	油样2
C%	84.88	81.22	84.36	82.87	82.47	82.03
H%	10.05	9.46	9.84	8.56	8.74	8.66
N_H/N_C	1.42	1.40	1.40	1.24	1.27	1.27
S%	3.31	1.80	1.89	2.42	2.33	2.28
N%	1.79	1.64	1.72	2.02	1.96	1.96

稠油催化水热裂解反应.

油样SARA组分平均分子量在反应前后也发生了明显变化. 相对于原油样品, 反应后油样1和2的饱和分、芳香分、胶质、沥青质的分子量均下降, 表明原油在水热裂解反应中发生了裂解反应, 有助于降低体系黏度, 与反应后体系黏度显著降低一致; 和油样1相比, 油样2反应后饱和分、芳香分、胶质平均分子量降低的幅度更大, 表明发剂的存在有助于强化稠油催化水热裂解反应.

由表6可见, 相对于原油沥青质, 反应后沥青质中氢碳原子比(N_H/N_C)略有增加, 说明沥青质发生了加氢反应, 供氢剂和水是氢的主要来源; 而胶质中氢碳原子比(N_H/N_C)略有减少, 可能是芳香度更大的沥青质裂解转化为胶质造成的; 与沥青质相比, S在胶质中含量更高, 而且反应后有更大程度的减少. S、N、O等杂原子绝大部分集中在胶质、沥青质中, 它们的存在使得沥青质分子之间形成电荷转移作用、偶极相互作用、氢键作用[12~15], 影响沥青质的极性、缔合性及胶体稳定性, 对稠油分子间的内聚力有重要影响. 根据化学键理论可知, C–S键能小于C–C键能、C–H键能; 在催化水热裂解过程中, C–S键断裂产生CO, CO与水在催化剂的作用下会进行水煤气转换反应(WGSR)[16,17]. 这样便可在油藏温度下产生氢气, 使得加氢脱硫反应得以顺利进行, 最终导致稠油硫含量降低. 胶质反应活性高, 与硫含量高有很大关系, 而且反应后硫的脱除量更大也证明了这一点, 这表明就水热裂解来说有机硫化合物是稠油中最敏感的组分, 这与Hyne[18]的研究结论一致. 而稠油中大部分的氮存在于具有杂环芳香环系中, 比较稳定, 脱氮比较困难, 反应后氮含量略有减少. 反应后样品分离所得沥青质和胶质中的硫含量均低于反应前油样相应组分的硫含量, 表明含硫官能团在水热裂解反应过程中发生了反应.

由以上分析可知, 催化水热裂解反应后, 杂原子的脱除同时伴随稠油中胶质和沥青质组分含量减少, 导致稠油相对分子质量和极性减少, 大分子的聚集状态发生了一定程度的变化, 分子间相互作用力减弱, 从而使稠油黏度降低, 稠油的品质得到改善.

3.2 引发剂用量与反应温度的考察

3.2.1 引发剂用量的考察

为考察引发剂用量对稠油降黏效果的影响, 找到合适的引发剂添加量, 在已有催化体系及优化的反应条件(见实验部分2.3)的基础上, 在不同温度下考察了不同引发剂A浓度对稠油降黏的影响. 实验选择6个不

同的引发剂浓度，即分别为0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 wt%; 催化剂选用二茂铁, 加入量为稠油质量的0.2 wt%, 同时加入了2%的供氢剂(四氢萘)、0.05%的表面活性剂Span80, 构成催化体系; 反应温度为220℃的条件下进行, 实验数据如图1所示.

由图1可知, 随着引发剂浓度的增加, 稠油降黏率出现了先增大后减小的趋势, 在引发剂添加量为0.5%时, 降黏率大幅下降, 这说明过量的引发剂会对反应体系起负作用; 在引发剂添加量为0.2%时, 降黏率达到了最高, 此时50℃降黏率为72.7%. 因此, 针对本实验的油样和催化剂、反应条件, 引发剂的最佳添加量为0.2 wt%.

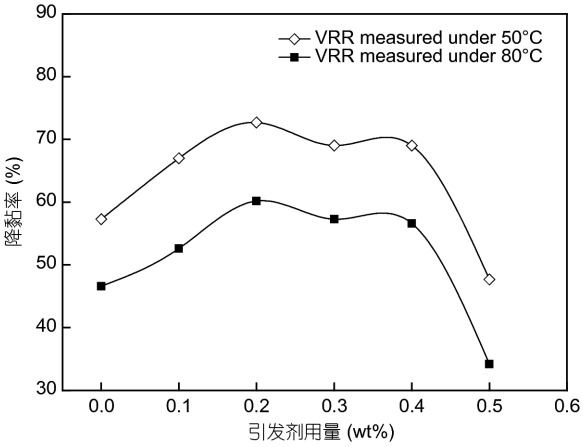


图 1　反应温度为220℃时降黏率与引发剂用量的关系图

3.2.2　不同反应温度对降黏体系的影响

在已有催化体系及优化的反应条件(见实验部分2.3)的基础上, 当引发剂添加量为0.2%时, 比较不同温度时的降黏效果, 实验数据如图2所示.

由图2可知, 在引发剂用量为0.2 wt%时, 并不是反应温度越高降黏效果越好, 最佳反应温度为220℃, 降黏率可达到72.7%; 在反应温度为150℃时, 降黏率仍然很高, 达到69.0%, 降黏效果并不逊色. 分析其可能的原因: 在250℃下添加引发剂时, 温度较高时, 体系催化活性会较高, 但引发剂分解活性也相应很高, 引发剂的分解速率常数与温度的关系遵循Arrhenius公式, 随着温度升高, 引发剂的分解速率常数增大, 在单位时间内产生的自由基数目增多, 进而引发稠油大分子产生更多的大分子自由基, 在供氢剂一定的情况下, 过多的稠油大分子自由基若不能被活泼的氢自由基终止, 只能与其他大分子自由基发生链终止反应; 温度较低时, 虽然催化剂活性降低, 但引发剂的分解速率适当, 向体系均匀地提供自由基引发稠油大分子链反应, 因此反应体系的降黏效果依然不错. 整个反应过程是催化体系与引发体系共同作用的结果, 并存在一个最佳反应温度.

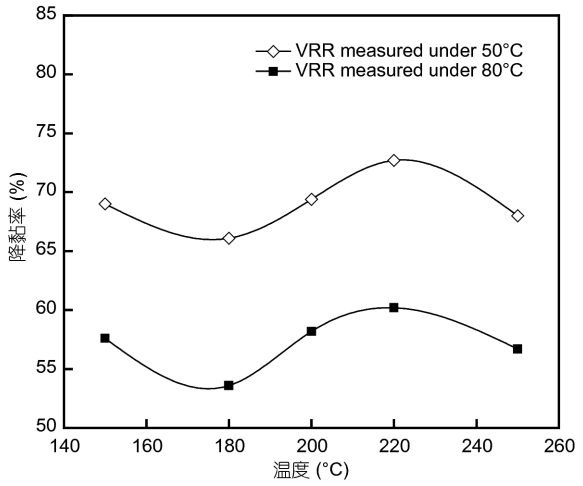


图 2　不同反应温度下的降黏率

3.2.3　稠油胶质及沥青质反应前后^{1}H-NMR

由3.2.2可见, 在引发剂存在下, 在反应温度为150℃时, 80℃降黏率仍然很高, 达到69.0%. 为了探索引发剂的作用机理, 以引发剂A用量为0.2 wt%、反应温度为150℃的样品为例, 对反应前后的油样中胶质和沥青质的含量和平均结构进行表征.

由表7可见, 在引发剂存在下, 稠油样品在水热催化裂解后, 胶质组分含量大幅度下降, 沥青质含量略有上升; 饱和分和芳香分含量显著升高. 总体上看, 重质组分含量显著降低、轻质组分显著升高, 有助于稠油体系的降黏. 采用改进Brown-Ladner法[19]计算反应前后稠油胶质及沥青质的平均结构参数, 所得数据见表8.

由表8可以看出, 在加入引发剂的情况下, 经过催化水热裂解反应以后, 胶质、沥青质的相对分子量降低, 氢碳原子比N_H/N_C增加, 表明稠油大分子在水热裂解反应的过程中发生了加氢反应, 芳碳率f_A略有变化; 芳碳缩合指数H_{AU}/C_A有所增加, 说明反应后沥青质及胶质的芳香环系的缩合程度降低; 沥青质和胶质碳链

表 7 反应前后组分含量变化

样品名称	饱和分 (wt%)	芳香分 (wt%)	胶质 (wt%)	沥青质 (wt%)
原油	21.8	26.6	46.0	5.6
反应后油样	26.9	28.9	37.0	7.2

表 8 反应样品胶质及沥青质的分子结构参数

	反应前胶质	反应后胶质	反应前沥青质	反应后沥青质
平均分子量M_w (g mol^{-1})	2338	1438	11374	8920
氢含量H%	10.05	9.85	8.56	8.65
碳含量C%	84.88	82.78	82.87	81.89
氢碳原子比N_H/N_C	1.41	1.42	1.23	1.26
芳碳率f_A	0.33	0.33	0.41	0.42
芳碳缩合指数H_{AU}/C_A	0.44	0.59	0.34	0.35
芳碳数C_A	54.17	32.86	324.10	252.64
总环数R_T	22.73	13.49	141.43	100.63
芳环数R_A	13.04	7.71	80.52	62.66
环烷环数R_N	9.68	5.78	60.91	37.97
环烷碳数C_N	38.73	23.12	243.62	151.89
C_p	72.47	43.19	217.75	204.19
环烷碳率f_N	0.23	0.23	0.31	0.25
烷基碳率f_P	0.44	0.44	0.28	0.34
碳链支化度BI	0.164	0.164	0.18	0.20
单元结构碳数C_A*	32.62	18.25	55.06	51.00
结构单元数n	1.66	1.80	5.89	4.95

支化度BI增大, 表明碳链的分支程度增加; 沥青质平均分子中的结构单元数n减少, 表明沥青质的缩合性下降, 有助于体系降黏. 在反应过程中, 发生了烷基侧链断裂反应, 因而胶质的芳碳率在反应前后变化不大, 而沥青质的芳碳率由0.41上升至0.42, 略有上升, 因而造成胶质的结构单元数n由反应前的1.66增长到1.80; 此外, 胶质烷基侧链断裂反应, 也使部分胶质在烷烃中的溶解度下降, 从而使部分胶质转变为沥青质, 因而沥青质含量由反应前的5.6 wt%升高到7.2 wt%.

总体上看, 稠油大分子在水热裂解反应的过程中发生了加氢反应, 沥青质和胶质的氢碳原子比均有所上升, 沥青质和胶质组分的总含量下降、芳香分和饱和分总含量升高, 重质组分的稠合芳香环系缩合度下降、碳链支化度增大、沥青质的缩合性下降, 稠油中的超分子结构被破坏使反应样品黏度显著降低.

3.3 降黏机理分析

国内外众多学者认为, 稠油分子在催化水热裂解反应中裂解的主要原因是分子中键能较低的碳-硫键的断裂, 而我国稠油含S的质量分数较低, 在0.5 wt%左右, 国内有学者则认为胶质、沥青质中稠环芳烃之间的桥键和与稠环芳烃相联的支链中β位C–C键断裂起主要作用[20]. 王元庆[21]则认为稠油高黏的原因与金属和杂原子的关系不大, 稠油分子间作用弱但数量众多的范德华力对稠油高黏起主导作用, 而低温下(≤200℃)的共价键的断裂不能普遍发生, 所以认为水热裂解降黏机理是催化剂作用于稠油分子的活性部位, 使得紧密缔合体系发生部分永久解聚, 缔合结构变得松散, 解聚作用是降黏的主要机理. 但是反应后胶质、沥青质的杂原子含量降低、芳香度减小、支链化程度增加、支链长度变短等现象表明共价键在相当程

度上发生变化, 氢转移反应、链的断裂等包含其中.

本研究可以得到如下降黏机理: 引发剂协同催化体系作用于稠油大分子的活性部位, 稠油发生催化水热裂解反应. 在分子结构上, 沥青质既发生弱化学键的断裂, 也发生氢键、配位键等范德华力的断裂造成的大分子聚集体解聚、小分子化合物解吸等反应; 在组分含量上, 易降解组分向轻组分转化, 大分子聚集体得到分散, 发生运移时相互纠缠产生的流动阻力减小, 稠油黏度降低.

引发剂的加入, 可以在较低温度下产生自由基, 因而可以大大降低自由基引发所需要的温度, 从而降低反应体系对反应温度的依赖性. 但是引发剂的活性不宜过强、浓度不宜过大、反应温度不宜过高, 否则造成反应体系局部位置自由基浓度过大, 影响催化水热裂解效果.

4　结论

添加引发剂可以提高稠油低温下催化水热裂解水平, 使降黏率进一步升高, 且引发剂A的降黏效果要优于引发剂B. 引发剂A的最佳添加量为0.2%, 反应温度为220℃时, 其协同催化水热裂解反应后降黏效果最好, 降黏率由仅存在催化体系时的最高降黏率61.4%提高到72.7%, 同时在150℃降黏率依然可观, 可达到69.0%, 可见引发剂的使用可以大幅度提高较低温度下稠油水热裂解反应的降黏效果.

催化水热裂解反应后, 四组分分子量均下降, 轻组分含量增多, 重组分含量减少; 引发剂的加入, 可以在较低温度下产生自由基, 因而可以大大降低自由基引发所需要的温度, 从而降低反应体系对反应温度的依赖性.

参考文献

1　刘永健, 胡绍斌, 闻守斌, 赵法军, 张文明. 特种油气藏, 2007, 10: 84–87
2　吴媚. 新疆石油科技, 2017, 27: 16–17
3　Hyne JB, Greidanus JW. Aquathermolysis of heavy oil. In: Proceedings of the Second International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, Caracas, 1982
4　Clark PD, Hyne JB, Tyrer JD. *Fuel*, 1984, 63: 1645–1649
5　Montgomery W, Court RW, Rees AC, Sephton MA. *Fuel*, 2013, 113: 426–434
6　石斌, 任振东, 门秀杰, 方日强, 阙国和. 燃料化学学报, 2006, 34: 434–438
7　石斌, 门秀杰, 郭龙德, 郭智慧, 阙国和. 燃料化学学报, 2010, 38: 422–427
8　石斌, 门秀杰, 郭龙德, 于道永, 阙国和. 燃料化学学报, 2010, 38: 696–700
9　赵凯. 胜利稠油水热催化裂解降黏实验研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013
10　石斌, 任振东, 门秀杰, 方日强, 阙国和. 燃料化学学报, 2006, 34: 434–438
11　刘晨光, 阙国和, 陈月珠, 梁文杰. 石油学报(石油加工), 1987, 3: 90–98
12　Spiecker PM, Gawrys KL, Kilpatrick PK. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 267: 178–193
13　Alvarez-Ramirez F, Ramirez-Jaramillo E, Ruiz-Morales Y. *Energy Fuels*, 2006, 20: 195–204
14　Victorov AI, Smirnova NA. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 158-160: 471–480
15　Pereira JC, López I, Salas R, Silva F, Fernández C, Urbina C, López JC. *Energy Fuels*, 2007, 21: 1317–1321
16　安晓瑜. 铝团簇掺杂金催化CO氧化和金属钨羰基化合物对水煤气变换反应的密度泛函理论研究. 硕士学位论文. 太原: 山西师范大学, 2016
17　刘永建, 钟立国, 范洪富, 刘喜林. 大庆石油学院学报, 2002, 26: 95–98
18　Hyne JB. Aquathermolysis. Alberta: AOSTRA Contracts No.11103103B/C. Synopsis Report No.50, 1986
19　梁文杰. 重质油化学. 东营: 石油大学出版社, 2003: 69–80
20　陈尔跃, 刘永建, 闻守斌. 石油与天然气化工, 2006, 35: 49–50
21　王元庆. 低温稠油水热裂解催化降黏研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学, 2010

The aquathermolysis visbreaking behavior of heavy oil under the combined action of initiator

Yigang Liu[1], Xuecheng Zhan[2,3], Jian Zou[1], Longli Zhang[2*], Qiuxia Wang[1], Hua Zhang[1], Fayuan Zhou[1]

[1] *Tianjin Branch, China National Offshore Oil Corporation Limited, Tianjin 300459, China*
[2] *State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), College of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China*
[3] *Lanzhou Petrochemical Research Center of Petrochina, Lanzhou 730060, China*
**Corresponding author (email: llzhang@upc.edu.cn)*

Abstract: Initiator is used in the aquathermolysis visbreaking of heavy oil combined with catalyst and other additives. The results show that viscosity reduction ratio goes up from 61.4% to 72.7% after adding 0.2 wt% di-tert-butyl peroxide at 220°C. Initiator is an effective addictive and can further enhance the level of thermal cracking, surprisingly leading to a decent viscosity reduction ratio 69.0% under a relatively low reaction temperature of 150°C. Oil samples are analyzed before and after the reaction, with results showing that the contents of saturate and aromatic increased, while the contents of resin and asphaltene decreased. In addition, the average molecular weight value of each component decreased after the reaction. Elemental analysis of both resin and asphaltene shows that hydrogen to carbon atomic ratio increases slightly. The contents of sulfur decreased remarkably, yet the contents of nitrogen decreased slightly. This phenomenon indicates that sulfur plays a remarkably important role during the aquathermolysis. The H_{AU}/C_A of both resin and asphaltene increases. The results above imply that with the help of catalyst and hot water, the cracking reaction of heavy oil occurs, and initiator strengthens the process. Asphaltene and resin suffer a deeper level of cracking into lighter fractions, leading to a substantial viscosity reduction and then an improvement of the flow properties of heavy oil, which also contributes to the improvement of the quality of heavy oil.

Keywords: heavy oil, aquathermolysis, viscosity reduction ratio, initiator

doi: 10.1360/N032017-00139