

超临界水改质重油的研究进展

徐伟伟^{1,2}, 李永红^{1,2,3*}

(1. 天津大学绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072; 3. 天津大学精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘要:主要介绍了利用超/近临界水改质重油的新方法。概述了重油处理前后的性质变化,包括 C/H、黏度、饱和烃含量、芳香性等。与传统的改质重油方法进行比较,其工艺环保经济。阐述了加入二氧化碳、氢气以及酸碱物质等对超临界水改质重油的影响,通过产物对比和分析,比较了各种改质途径,深入分析了产生差异的原因。最后,对供氢体进行了综合归纳,并且对供氢体在超临界水改质重油过程中的作用进行了分析。

关键词:超/近临界水;甲酸;二氧化碳;氢气;碱

中图分类号:TQ032

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0017-04

Research progress of upgrading of heavy oil in supercritical water

XU Wei-wei^{1,2}, LI Yong-hong^{1,2,3*}

(1. National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin 300072, China;

2. School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, Tianjin 300072, China)

Abstract: A new method for updating the quality of heavy oil in supercritical/near-critical water is mainly focused on in this article. The changes of properties including the C/H ratio, viscosity, saturated hydrocarbons content, aromatic hydrocarbon, and so forth, are described. Meanwhile, upgrading of heavy oil in supercritical/near-critical water is a green and economical technology when it is compared with traditional way, for example upgrading the oil's quality by water-thermal cracking or using the supercritical inert gas. In addition, the effects of carbon dioxide, hydrogen, and acid-base components on upgrading heavy oil in supercritical water are investigated. The merits and drawbacks of different ways for upgrading heavy oil are compared through the analysis of products. The differences are discussed by analyzing the role of various substances on the progress of upgrading heavy oil. At last, the hydrogen donors are summarized comprehensively, and their effects on upgrading heavy oil in supercritical water are also investigated.

Key words: supercritical/near-critical water; formic acid; carbon dioxide; hydrogen; alkali

改质重油确实是协调世界能源状况的主要途径之一,而如何对重质油、渣油进行改质或进一步转化早已成为当前世界石油炼制工业研究和开发的主要课题^[1]。近年,利用超/近临界水对重油进行改质开始成为人们的研究热点,因为近/超临界水作为有机溶剂,不仅可以实现化学过程对环境的绿色化,给化学反应提供更多的优势,同时也可以阻止对环境的污染。伴随着研究的逐步深入,发现在重质油裂化过程中引入额外氢源是从本质上改善重质油裂化效果的关键^[2]。因此,超临界水是否作为额外氢源改质重油成为人们争论的焦点。本文中综合性论述了国内外最近利用超/近临界水改质重油的成果及方法,阐述了各种改质途径的效果,以期能为重油研究工作提供一定的理论指导。

1 概述

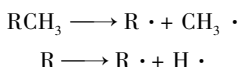
采用超临界水处理重油,降低重油的黏度和分子质量等,从而达到改质重油的目的。在温度 380~460℃,压力 22~35 MPa 的超临界条件下,水和重油处于均匀混合的状态,此时, H⁺ 和 OH⁻ 的浓度在超临界水中均较高,因此 H⁺ 能够向重油分子中的 S 原子进攻,而 OH⁻ 可向重油分子中的 C 原子进攻,这 2 种作用机制导致 C—S 键发生断裂。随着 C—S 键的断裂,重油中的沥青质大分子开始分解,转化为低沸点的产物。作为重油组分中具有较高含量的大分子沥青质,主要由带有较多极性取代基(含杂原子)和一定量脂肪侧链的缩合芳环组成,形成的缩合结构单元再通过桥键、脂肪链以及脂肪环连接成一个大分子。沥青质大分子首先由于连接不同芳环的脂肪链 C—C 键断裂以及桥键断裂,而

产生重芳烃自由基。裂化中期,产生的重芳烃自由基一方面发生分子内缩合,形成焦体,另一方面会与超临界水产生的氢自由基结合,变成小分子物质,从而达到改质重油的目的。

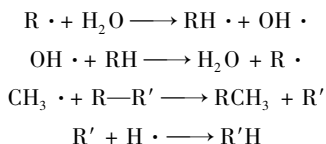
超/近临界水改质重油与传统的惰性气体相比,能够降低结焦率,增加油产率。Miyamoto 等^[3]在反应温度 693 ~ 723 K,反应压力 20 ~ 30 MPa,反应时间 120 min 的条件下,分别用超临界水、高压氮气、超临界甲苯作为反应介质,采用高压釜改质重油。结果显示,重油在超临界水中改质后,产物具有较低的平均分子质量、氢碳分子质量比,以及最低的结焦量。Miyamoto 认为超临界水是一种良好的反应介质,可使重油中的大组分分散,具有高分散作用,阻止了大分子间的缩聚。此外,Cheng 等^[4]和 Zhao 等^[5]在反应温度 653 ~ 733 K,反应压力 25 MPa,水/油质量比为(0.78 ~ 4.00):1,反应时间 120 min 的条件下,采用炸弹式反应器和高压釜对超临界水改质重油进行研究。结果显示,胶质和沥青质的质量分数降低了 30.9%,芳香类化合物质量分数降低了 22.8%,饱和烃质量分数增加了 98.6%,S、N、Ni、V 的质量分数分别减少了 32%、15%、83%、85%,黏度从 116 mPa·s 降低至 6.2 mPa·s,且平均分子质量也从 1 860 g/mol 减少至 646 g/mol。由此可见,超临界水对重油具有很好的改质效果,并能显著地抑制结焦。虽然试验证实超临界水可以有效地改质重油,但对于超临界水在改质过程中的作用问题,研究者们一直存在争议。

有些研究者认为超临界水作为供氢体,可以提供氢自由基和氢氧根自由基。反应机理以自由基反应为主,水在超临界状态下主要电离出氢离子,且结合了沥青质分解出的大分子,从而阻止了大分子间的缩聚。Han 等^[6]支持 SCW 提供氢自由基和氢氧根自由基的观点,在 400℃,34 MPa 条件下以苯基苄基醚、硫化二苯基、喹啉作为煤焦油的模型化合物,通过产物分析,发现含羟基类物质在产物中出现,证明了 SCW 的供氢能力。自由基反应一般途径为:

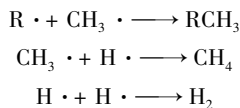
链的引发:



链的增长:



链的终止:



但有些学者认为 SCW 在改质过程中不起供氢作用,只作为溶剂或反应物等。Xu 等^[7]在 2013 年发表论文表示,他们分别以萘、苯醌、偶氮苯为探针化合物,在 400℃、25.3 MPa 的超临界水中进行模拟反应,以氢氧根离子和氢氧根自由基作为评价 SCW 供氢能力的指标。通过产物分析,且与热水、SCW + 四氢化萘、SCW + 惰性气体、SCW + 惰性气体 + 四氢化萘进行比较,结果显示,在反应温度范围内,SCW 不具有供氢能力,但大分子质量的碳物质间通过缩合可提供氢自由基。

研究者对超临界水是否作为供氢剂产生的诸多争论可能存在很多的原因。首先,研究者所选的模型化合物不同,很多研究者一般选择一种模型化合物模拟重油组分,因而模型化合物的不同,可能会造成超临界水改质重油反应过程中产物的不同。其次,研究者分析角度不一样,对于超临界水是否作为供氢体没有一个通用的评判标准,对此,需要通过实验去证实超临界水的供氢作用。针对上述问题,试验可以选用多种模型化合物分别模拟重油中的饱和分、芳香分、胶质、沥青以及含硫大分子等,分别进行单因素试验和混合试验,分析 2 种反应后的产物,以及检测产物是否含有氢氧根。

2 在超临界水处理重油时加入甲酸

在超临界水改质重油时加入甲酸,其反应机理与超临界水改质重油机理相似,均为自由基反应,但在反应过程中甲酸可以提供活性分子,抑制了沥青裂解产生的大分子聚合。同时沥青质可与甲酸的活性组分发生分解反应,且随着反应的进行可促进水煤气反应的发生,产生氢气,进一步促进沥青质的分解,从而降低重油的黏度,产生小分子物质。Sato 等^[8]在反应温度为 673 ~ 753 K,水油质量比为 0 ~ 3 时,用加有甲酸的超临界水对重油进行改质。结果表明,相对于热裂解和超临界水改质,甲酸的加入可以使沥青质获得更高的转化率,显著地降低结焦量。Melus^[9]认为甲酸在 SCW 改质重油的过程中,是作为一种中间物存在的。在 1990 年,Melus 计算出了水煤气转换反应的能垒,且发现增加甲酸分子周围的浓度可以降低水煤气转换反应的活化能,从而推断出甲酸在改质过程中是作为一种中间物。此外,

研究者还发现 SCW + HCOOH 比 SCW + H₂、SCW + CO、甲苯、四氢化萘等具有更好的改质效果。

可以看出,加入甲酸能够促进重油大分子向小分子转化,同时抑制结焦的发生。产生这种现象的原因,可能是因为甲酸在超临界水环境下产生活性物质,增加了自由基在反应过程中的浓度,从而抑制了裂解产生的大分子物质的缩合。同时,在改质过程中,由于水煤气转化反应产生的氢气使油相中的沥青质氢化为轻油产物,这些轻油产物进一步促进了沥青质的溶解,从而抑制结焦。

3 在超临界水处理重油时通入二氧化碳和氢气

在超临界水处理重油时通入 CO₂ 和 H₂ 可以起到与甲酸相似的效果,但是却不需要经过甲酸的分解。Sato^[10-11]采用间歇反应器,利用 SCW 与 CO₂、H₂ 进行混合改质重油。经实验发现,温度超过 673 K 时,超临界水改质时的结焦变得比较明显,而在 SCW + CO₂ + H₂ 中,温度超过 693 K 时结焦才会变得比较明显。可见 SCW + CO₂ + H₂ 可以抑制结焦,且沥青质也获得更高的 H/C 原子比(相对于原沥青质和在 SCW 中的沥青质而言)。

采用 SCW + CO₂ + H₂ 改质重油能够显著地抑制结焦,提高产物的轻质化,产生这种现象的原因可能是由于气液体系间的相互吸引力较小,因此,油产品能够相对容易地从反应器中分离出来。同时,大量的沥青质从水相中萃取移出反应器,从而减少了油相中焦炭前体的浓度,阻止了焦炭前体在反应器内的结焦行为。另外,水煤气转换反应产生的某些小分子物质可能具有活性,使沥青质发生氢化,从而阻止分子质量的生长。此外,存在于水相中的气体能够很好地减弱水中氢键对沥青质的聚合效应,从而抑制结焦。

对此,Adschiri 等^[12-13]在温度为 673 K 的条件下,利用 SCW + CO₂ + H₂ 对重油的模型化合物进行了研究,同时进行了 SCW + CO₂ 改质重油模型化合物的实验,通过产物分析,发现在产物中出现了 CO。由此可以看出,改质过程中可能出现了水煤气转换反应,进一步从侧面证实了上述推论。

4 在超临界水处理重油时加碱(KOH)

Miyamoto 等^[14]在反应温度 380 ~ 460℃,反应压力 24 ~ 40 MPa,反应时间 30 min 的条件下,在间歇反应器中对加碱的超临界水改质重油/沥青进行研

究。试验结果表明,SCW + 碱改质重油时黏度降低为 5.0 mPa·s,而不加碱时的黏度降低为 3.8 mPa·s,且加碱后产生的碳氢化合物气体比不加碱时的多,但是两者均比热裂解产生的少。Kishita 等^[15]在 2002 年和 2004 年用 SCW + 碱对重油的模型化合物——噻吩衍生物进行了改质研究。结果显示,在反应温度范围内,苯并噻吩、二苯并噻吩和其衍生物在单纯的热裂解条件下不分解,但在 SCW + 碱中却能分解,说明加碱后能显著提高重油的脱硫效果。

综上所述,利用加碱的超临界水改质重油,在一定程度上减弱改质的降黏效果,但却显著地提高对重油的脱硫。产生这种现象的原因,可能为在改质的过程中,加碱在一定程度上减少了氢气的产生,因为碱会与酸性气体 CO₂ 以及 H⁺ 发生反应,间接抑制了水煤气反应的发生和降低了 H⁺ 的浓度,从而减弱了大分子物质的轻质化。同时,加入碱性物质,会大大增大体系中的 OH⁻ 浓度,增强了对 C—S 键的破坏,同时抑制了 H⁺ 与 S 的结合,从而使 S 更多地以盐形式从重油中脱除。

5 超临界水处理重油时加供氢剂

供氢剂^[16]是指在一定的反应条件下,能够把自身较松弛连接的氢原子转移到反应物上的一类物质。1977 年 Teresa 等最早将供氢体用于改质稠油及沥青。Athabasca 等^[17]在 437℃ 的沥青中加入供氢剂,使 76% 的沥青转化为沸点低于 450℃ 的馏分,而只产生 11.6% 结焦量。樊泽霞等^[18]在近临界区采用四氢化萘作为供氢体,通过超稠油水热裂解反应前后的黏度、沥青质、硫质量分数等的性质变化,分析了超稠油水热裂解反应的主要影响因素及规律,且发现供氢体的加入可以提高稠油改质的效果。Ovalles 等^[19]以甲烷为供氢体,在 410℃、11 MPa 的条件下进行稠油催化改质,反应 1 h 后,改质油的 API 度增加,且甲烷上的氢转移到稠油组分中,从而增加稠油组分的 H/C 原子比,降低了稠油黏度及硫含量。Vallejos 等^[20]在注蒸汽条件下,以甲烷为供氢体,地层矿物为催化剂,对稠油进行井下改质,结果发现稠油的黏度、API 度得到了改善。许多研究者^[22-24]以辽河减压渣油为原料,考察了各类改质反应在分散型催化剂存在下的变化,且探索了甲烷作为改质重质油氢源的可行性。实验表明,甲烷在反应中具备作为氢源的若干特性,可以改质重质油。Bianco 等^[25]在反应温度 (442 ± 2)℃,反应压力 2 MPa 的条件下,对渣油进行供氢体的减黏裂化研

究。结果显示,渣油中氢的含量增高,黏度显著降低。所用的供氢体为原油蒸汽裂解产生的 200 ~ 390℃ 燃料油馏分进行加氢处理后得到的含有三氢化物、四氢化物、八氢化物及其衍生物的混合溶液。上述实验说明,在超临界区加入供氢体对重油改质具有一定的效果,可以降低黏度,使重油内的沥青质、胶质、硫质量分数降低,H/C 原子比提高。

由上述研究可以看出,供氢剂的加入可以显著改善改质效果,提高产物的轻质化程度,减少气体的产生,使馏分油中的不饱和烃含量降低。理论推测,供氢剂可能在反应过程中提供氢自由基,与裂解产生的高芳香性大分子自由基相结合,另外,由于氢自由基的稀释效应,使体系中的自由基浓度下降,从而有效地抑制大分子自由基间的缩合,减少了结焦的产生。因此,供氢剂的加入,使裂化反应的裂化度显著提高,增加了小分子质量芳香分在反应体系的含量,导致了反应体系对沥青质胶溶作用的显著增加,从而抑制结焦,保证了体系在提高重油裂化度时的稳定性。此外,加入供氢剂可以抑制自由基的裂解反应,降低重质油的转化率,但同时也提高了对轻质产物的选择性。

6 结语

近年来,利用超临界水改质重油取得了很大的进展,但是离实现工业化还有很大的距离。因为无论是利用供氢体还是甲酸、碱、二氧化碳和氢气,都涉及到经济成本的问题,而且对仪器设备都具有很高的要求,难以有效地实现大型工业生产。当前关于 SCW 机理的报道很少,所以,当前的研究方向应该尽可能地对 SCW 等的改质机理进行研究,只有对 SCW 改质重油的机理有足够的了解,才能有针对性地指导重油改质的进行。因此,应对超临界水改质重油的研究放在以下几点:①利用多种模型化合物模拟重油组分,在超临界水条件下进行混合交叉实验,探究其分解规律。②通过产物分析,建立合理的机理路径,结合模拟所得规律,进一步探索超临界水改质重油的机理。③通过机理分析和实验产物检测,确定超临界水在改质过程中的作用,从而在理论上更好地指导重油的改质。④进行中试试验,开发出适合大型工业生产的生产设备,解决国内外的石油危机。当能够高效地将改质重油应用于工业生产时,大量的劣质原油将会提供充足的原料来源,通过超临界水的处理,得到轻质油和无污染性气体。此外,在整个改质过程中,无需添加任何催化剂,彻

底地实现对环境的无污染,同时实现低经济成本。可以想象,在石油资源越来越匮乏的时代,重油改质后的利用会是人类的一大福音。

参考文献

- [1] 赵法军,刘永建,赵田红,等. 利用供氢体对稠油进行水热裂解催化改质的研究进展[J]. 油田化学,2006,4(3):2-4.
- [2] Liu Ying, Bai Fan, Zhu Chunchun, *et al.* Upgrading of residual oil in sub- and supercritical water: An experimental study [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106:281-288.
- [3] Miyamoto D, Kishita A, Jin F, *et al.* Upgrading of bitumen in supercritical water-activation of water [J]. Conf Proc, 2012, 898:123-124.
- [4] Cheng Zhenmin, Ding Yong, Zhao Liqun, *et al.* Effects of supercritical water in vacuum residue upgrading [J]. Energy Fuels, 2009, 23:3178-3183.
- [5] Zhao L Q, Cheng Z M, Ding Y, *et al.* Experimental study on vacuum residuum upgrading through pyrolysis in supercritical water [J]. Energy Fuels, 2006, 20:2067-2071.
- [6] Han L, Zhang R, Bi J. Experimental investigation of high-temperature coal tar upgrading in supercritical water [J]. Fuel Process. Technol, 2009, 90:292-300.
- [7] Xu Tao, Qing Ya, Liu Zhenyu, *et al.* The role of supercritical water in pyrolysis of carbonaceous compounds [J]. Energy Fuels, 2013, 28:2-4.
- [8] Sato T, Adschiri T, Arai K, *et al.* T. Upgrading of asphalt with and without partial oxidation in supercritical water [J]. Fuel, 2013, 82:1231-1239.
- [9] Melus P. Bitumen solubility model using hansen solubility parameter [J]. Energy and Fuels, 2004, 18:1087-1092.
- [10] Takafumi Sato, Shota Moria, Masaru Watanabe, *et al.* Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 55:232-240.
- [11] Takafumi Sato, Tomoyuki Tomita, Phan Hieu Trung, *et al.* Upgrading of bitumen in the presence of hydrogen and carbon dioxide in supercritical water [J]. Energy Fuels, 27:646-653.
- [12] Tadafumi Adschiri, Ryuji Shibata, Takafumi Sato, *et al.* Reactions in high-temperature aqueous media [J]. Chemical Reviews, 2011, 101:837-892.
- [13] Sato T, Adschiri T, Arai K, *et al.* Upgrading of asphalt with and without partial oxidation in supercritical water [J]. Fuel, 2013, 82:1231-1239.
- [14] Miyamoto D, Kishita A, Jin F, *et al.* Upgrading of bitumen in supercritical water-activation of water [J]. Conf Proc, 2010, 898:123-126.
- [15] Kishita A, Takahashi S, Kamimura H M, *et al.* Transformation of petroleum asphaltene in supercritical water [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 55:217-222.
- [16] 李博. 辽河油田催化供氢稠油改质的实验 [J]. 大庆石油学院学报, 2012, 28(4):24-26.

石。该钻井液体系经 120℃ 高温滚动老化 16 h 后, 50℃ 时其滚后高温高压失水量可达到 4.4 mL, API 失水量 0.6 mL。但该类乳化剂价格昂贵, 限制了它的使用。蓝强等^[6] 制备出一种无黏土全油基 (CFLD) 钻井液, 其配方为: 5 号白油 (基液) + 2.5% 增稠剂 ZCJ-1 + 0.5% 增黏剂 OSW-1 + 0.5% 表面活性剂 + 1% 亲油性碳酸钙 LD-1000C + 0.5% 氧化钙 + 2.0% 降滤失剂 FLC2000。该钻井液在 120℃ 下滚动 16 h 后, 岩屑滚动回收率为 99.5% (常规油基钻井液的岩屑滚动回收率为 87.6%)。CFLD 钻井液对页岩的抑制性好, 能够稳定井壁。舒福昌等^[7] 制备了一种新型无水全油基钻井液, 其配方为: 5 号白油 (基液) + 3.5% 有机土 + 0.5% 有效土增效液 + 3% 降滤失剂 + 1% 乳化润湿剂 + 2.5% 增黏提切剂 + 2% 氧化钙 + 217% 加重剂。该钻井液对劣质红土的平均热滚回收率为 94.6%, 明显高于 PHPA/KCL 水基钻井液的 73.2%, 该钻井液钻屑水分散能力强, 有利于稳定井壁。

总的来说, 白油基钻井液对胶结不良的地层有改善井眼稳定的作用, 拥有强抑制性, 形成的滤饼质量好, 保持井壁的稳定, 防止井喷、井漏、井径扩大等事故的发生。现场应用结果表明, 白油基钻井液具有高的低剪切速率黏度和良好的静、动态悬砂能力, 能够很好地满足现场钻井要求。

2 气制油基钻井液

气制油钻井液运动黏度低, 携带能力强, 能避免钻进过程中遇阻、钻速减慢, 提高钻速, 近年来研究较多^[8-9]。Freddy 等^[10] 制备出一种加重油基钻井液, 其配方为: 189.8×10^{-9} 矿物油 + 8×10^{-9} 有机土 + 3×10^{-9} 润湿剂 + 2×10^{-9} 石灰 + 8×10^{-9} 降滤失剂 + 6×10^{-9} 表面活性剂 + 477.1×10^{-9} ORIMA-TITA 加重剂 + 3.5×10^{-9} 添加剂。该钻井液在

120℃ 热滚 16 h 后, 钻井液的滤失率为 0.003 5 mg/min, 塑性黏度为 22 mPa·s。王茂功等^[11] 制备出一种气制油主、辅乳化剂钻井液, 该钻井液以气制油为基液, 其配方为: $0.32 \sim 0.36 \text{ m}^3$ 气制油 + $0.08 \sim 0.04 \text{ m}^3$ 水 + $15 \sim 25 \text{ kg/m}^3$ 主乳化剂 + $15 \sim 25 \text{ kg/m}^3$ 辅乳化剂 + $6 \sim 12 \text{ kg/m}^3$ 有机土 + $20 \sim 25 \text{ kg/m}^3$ 降滤失剂 + $18 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ 氯化钙 + 12 kg/m^3 石灰 + 重晶石。在 150 ~ 220℃ 具有较高的电稳定性; 在温度为 220℃ 时, 未出现重晶石沉淀, 该钻井液流变性好、滤失量低。蒋卓等^[12] 制备出一种全油气制油钻井液, 其配方为: 气制油 + 30 g/cm^3 有机土 + 20 g/cm^3 乳化剂 + $5 \sim 10 \text{ g/cm}^3$ 润湿剂 + 25 g/cm^3 增黏剂 + 10 g/cm^3 提切剂 + 10 g/cm^3 降滤失剂 + 5 g/cm^3 氧化钙 + 加重剂。该钻井液在 150℃ 热滚 16 h 后, 测试温度为 50℃ 时 ES (破乳电压) 为 2 000 V, 且乳化剂含量较少, 有利于减少乳化水滴, 减轻储层乳化封堵, 可有效提高机械钻速。罗健生等^[13] 制备了一种气制油合成基钻井液, 其配方为: 气制油 + 3% ~ 4% 乳化剂 + 0.5% 润湿剂 + 1.5% ~ 2% 氧化钙 + 2% 有机土 + 30% 氯化钙水溶液 + 重晶石。在同等密度 (1.54 g/cm^3) 下油基钻井液的 ECD 为 $1.638 \sim 1.667 \text{ g/cm}^3$, 而气制油合成基钻井液的 ECD 为 $1.630 \sim 1.637 \text{ g/cm}^3$ 。该钻井液在渤海油田已经应用, 平均机械钻速提高了 30%。

气制油的运动黏度低, 有助于降低钻井液黏度与当量循环密度。现场证明, 气制油钻井液可有效提高机械钻速, 避免各种井下复杂情况, 缩短钻井周期。但随着有机土和水含量的增加, 体系的黏度和动切力均明显增大; 增黏提切剂对流变性影响较大, 加量一般控制在 1% 以下。为了确保体系的流变性和稳定性能达到应用要求, 需要加入适量的抗温剂来控制温度对其的影响。因此, 气制油基钻井液需加入的高效抗温剂成为今后研究的重点方向。

(上接第 20 页)

[17] Athabasca M, Hirakoso H, Sawamoto S, et al. Polyethylene conversion in supercritical water [J]. *Supercritical Fluids*, 2008, 13: 247-252.

[18] 樊泽霞, 赵福麟, 王杰祥, 等. 超稠油供氢水热裂解改质降黏研究[J]. *燃料化学学报*, 2006, 3(6): 1-3.

[19] Ovalles J G. The chemistry and technology of petroleum [J]. CRC Press Boca Raton, 2012, 42: 163-167.

[20] Vallejos P D, Hyne J B, Tyrer J D. Chemistry of organosulfur compound type occurring in heavy oil sands [J]. *Fuel*, 2013, 62: 959-962.

[21] 李秀娟. 国内外稠油资源的分类评价方法[J]. *内蒙古石油化工*, 2008, 21(3): 61-62.

[22] 范洪富, 梁涛. 催化剂对稠油水热裂解反应研究[J]. *工业催化*, 2006, 14(2): 1-4.

[23] 张凤英, 李建波. 稠油油溶性降粘剂研究进展[J]. *特种油气藏*, 2006, 13(2): 1-4.

[24] 孟科全, 唐晓东, 邹雯, 等. 稠油降粘技术研究进展[J]. *天然气与石油*, 2009, 27(3): 31-34.

[25] Bianco D, Kaul C, Kromer A, et al. Chemistry in supercritical water [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2009, 38: 2998-3014. ■