

注汽热采条件下稠油井下催化改质的研究进展

李 伟, 朱建华

(中国石油大学化工学院, 北京 102249)

摘要:对在注汽热采条件下稠油井下改质过程所用的供氢体、催化剂及改质条件进行了评述, 结果表明, 在注汽热采条件下稠油井下催化改质宜采用均相催化剂及液态供氢体, 由于环己烷对稠油的催化降解作用可以发生在催化剂表面, 有望成为稠油改质过程所需的经济型供氢体。而含油岩层中的矿物质对稠油井下改质过程具有催化作用, 可以作为稠油井下改质过程的催化剂, 使原油免受污染, 且可简化操作。

关键词:注汽热采; 稠油; 催化改质

中图分类号: TE357.44

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)10-0025-05

Advances in downhole catalytic upgrading of heavy oil under steam injection conditions

LI Wei, ZHU Jian-hua

(Faculty of Chemical Science and Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The downhole upgrading process of heavy oil involves reactants, catalysts and processing conditions, etc. The influences of these factors on the upgrading of heavy oil are comprehensively reviewed. The results indicated that the suitable hydrogen donors were of liquid state and the proper catalysts were homogeneous under the steam injection conditions. Since the dehydrogenation of cyclohexane could take place over catalysts under the steam injection conditions, it may be a potential hydrogen donor with feasible economy. The research results demonstrated that the mineral materials in oil-bearing formation have some catalytic effects on upgrading of heavy crude oil, therefore, these mineral materials could be used as the catalysts in downhole upgrading process of heavy oil, keeping the crude oil from pollution and also simplify the operation.

Key words: steam injection; extra-heavy oil; catalytic upgrading

随着常规原油资源的逐渐枯竭, 对稠油资源的开发利用将会受到人们的高度关注。然而, 由于稠油具有相对高的密度、黏度、硫及金属杂质含量等特性, 给稠油的开采、集输和加工造成许多困难。而采用稠油井下改质技术, 可以从源头上有效地解决上述问题。与常规的稠油改质过程不同, 稠油井下催化改质是利用催化剂及供氢体在井下直接与稠油组分发生作用, 进而达到改质的目的。

较之其地面改质, 稠油井下改质有以下几个优点: 首先, 增加了稠油中的轻组分, 有助于提高稠油的采收率; 其次, 降低稠油从开采到炼制加工整个过程中原油举升及储运成本; 最后, 可以降低油品的黏度, 减少沥青质、硫和重金属含量, 提高稠油的品质, 降低稠油加工过程的费用, 提高相应的稠油加工企业的经济效益。

我国的稠油开采主要采用蒸汽驱和蒸汽吞吐这 2 种热采的方式。在注蒸汽热采条件下, 稠油井下

催化改质具有广阔的应用前景。反应物(如天然稠油及与之反应的供氢体和水蒸气等)、催化剂、改质条件(如反应温度和压力)是注汽热采条件下稠油井下催化改质的 3 个重要因素, 上述各因素对稠油改质的影响在前期的研究工作中已分别得到了验证。但迄今为止, 综合考虑这些因素的注汽热采条件下稠油井下催化改质的技术仍处于研究开发阶段。目前, 在实验室中模拟井下条件, 用供氢体进行稠油催化改质的可行性已得到了验证, 但是所使用的供氢体价格昂贵, 催化剂也存在一些不足。鉴于此, 笔者将对注汽热采条件下稠油井下催化改质技术的研究进展进行简要介绍, 并对该过程所需的供氢体、催化剂及改质条件进行分析。

1 供氢体

1.1 氢气

以氢气为供氢体的稠油井下改质与常规的加氢

收稿日期: 2005-06-21

作者简介: 李伟(1978-), 男, 博士生; 朱建华(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事化学反应工程、耦合分离技术及超稠油改质的研究工作, 通讯联系人, 010-89733711, rdcas@bjpeu.edu.cn。

过程不同,它是把加氢过程用于井下原油,而不是把原油置于预定的加氢反应器中。美国专利^[1]报道了一种井下加氢开采稠油技术,具体操作为:首先,用饱和蒸汽预热生产井;然后,向预热区域注入过热蒸汽和氢气,在降压之前,要使生产井维持足够高的氢气分压;最后,向生产井附近的井中注入蒸汽,驱动经过加氢改质的稠油流向生产井。采用这种方法改质稠油时,为了提高反应速率、降低结焦量,需要注入大量的氢气,以保持井下氢气具有较高的分压,因此需要在地面配备注氢设备,设备投资大,且氢气易燃,过程存在一定的危险。

1.2 有机氢化物

Bianco 等^[2]使用供氢体对渣油进行减黏裂化,所使用的供氢体是将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氯化物、四氯化物、八氯化物及其衍生物的混合溶液。该反应在一个体积为 200 mL 的连续搅拌釜式反应器中进行,反应温度为 $(442 \pm 2)^\circ\text{C}$,反应压力为 2 MPa,同时通入 20 mL/h 的氮气。结果表明,油品中氢的含量增高,黏度显著降低。Zhong 等^[3]用四氢化萘作为供氢体对辽河稠油的井下催化改质进行了实验模拟,在其他反应条件(如存在水蒸气、反应温度 240℃、反应时间 72 h)相同时,对不同的实验结果进行分析,结果表明:仅用催化剂时,油品黏度由反应前的 220 Pa·s 降到反应后的 96 Pa·s;仅用供氢体时,黏度降到反应后的 136.5 Pa·s;同时使用供氢体和催化剂时,黏度可降到 28.5 Pa·s。Cesar Ovalles 等^[4]在实验室中模拟井下原油改质,利用四氢化萘作为供氢体,以天然矿物质为催化剂,将稠油、甲烷、水混合,起始压力为 6.20 MPa,最终压力为 11.03 MPa,在 280 ~ 315℃ 下,反应至少 24 h。结果表明:与原油相比,改质后油品的 API 度增加了 4°,黏度降低了 50%,沥青质质量分数约减少 8%;实验还发现,天然矿物催化剂及甲烷的存在对稠油改质是必要

的,甲烷很可能参与了稠油改质。

在已有的稠油井下催化改质的研究工作中,主要以四氢化萘为供氢体时改质效果较好。四氢化萘脱氢后生成的萘可成为原油的一种组分,这样不但增加了原油的资源量,而且也不会对油品造成污染,故不需要分离提纯,但是由于四氢化萘的价格较高,可能从过程的经济性角度讲并不一定可行。因此,开发廉价的供氢体是科研工作者下一步重要的研究目标之一。甲烷、水、一氧化碳和水体系在稠油的地面非临氢改质过程中已有应用,原则上讲也可以作为稠油井下催化改质的供氢体。

1.3 甲烷

甲烷是自然界中氢碳(H/C)原子比最高的物质,且储量大、价格低。据报道,甲烷上的氢能够转移到稠油组分中而增加稠油的氢碳原子比,降低其黏度及硫含量。Cesar Ovalles 等^[5-6]在高压反应釜中以甲烷为供氢体,在 410℃、11 MPa 的条件下进行稠油催化改质,反应 1 h 后,改质产品的 API 度增加,硫含量降低。李庶峰等^[7]利用高压反应釜,将甲烷作为供氢体,对辽河减压渣油进行催化改质,反应温度为 430℃,反应过程中甲烷分压为 7.0 MPa,通过对反应前后油品性质的分析,认为甲烷作为供氢体对稠油进行改质具有一定的可行性。

甲烷作为天然气的主要成分,其丰富的储量及其作为供氢体的经济性要远远优于其他物质。但是甲烷作为供氢体对稠油进行催化改质时,过程结焦严重,反应要求的温度为 380 ~ 430℃,与稠油注汽热采的井下温度还有较大的差异。但在注入的蒸汽中加入天然气以提高稠油的采收率已有报道^[8],其机理是扩大蒸汽加热带的体积,增加油层压力,回采时发挥汽驱助排作用。

1.4 水

Entomb 等^[9]用超临界水在高压釜中对油砂进行改质研究,发现不用氢气可以将黏度为 3 500 mPa·s(50℃)

(上接第 24 页)

[13] 时钧,袁权,高从。膜技术手册[M]。北京:化学工业出版社,2001。
 [14] 潘岚,周志军,刘荣娥。[J]。高分子材料科学与工程,1997,13(3):138-143。
 [15] Huang R Y M. Pervaporation membrane separation process[M]。New York:Elsevier Science Publishing Company Inc,1991。
 [16] Balko J, Wynn N, Glaser R, et al. [J]。World Refining,2002,12(4):22-28。
 [17] Lesemann M, Schult C. [J]。Hydrocarbon Processing, 2003,82(5):66-68。
 [18] Chin K. [J]。Chemical Engineering Progress,2002,98(12):14。

[19] Schuecker R C. TransSep-s-A unique pervaporation process for the removal of sulfur from gasoline[EB/OI]。http://www.bccresearch.com/membrane_2003_proceed.html,2005-06-15。
 [20] Exxon Mobil Research and Engineering Company. Membrane process for separating sulfur compounds from FCC light naphtha[P]。US 6649061, 2003-12-18。
 [21] Exxon Mobil Research and Engineering Company. Ionic membranes for organic sulfur separation from liquid hydrocarbon solutions[P]。US 6702945,2004-03-09。
 [22] Exxon Research Engineering Company. Fluorinated polyolefin membranes for aromatics/saturates separation[P]。US 5396019,1995-03-07。■

左右的重质油转化为 5 ~ 35 mPa·s(30℃)的轻质油。Richard 等^[10]在有/无水蒸气存在的情况下,对加拿大 Athabasca 地区的沥青进行热裂化,以分析水蒸气对结焦过程的影响,通过在水蒸气中掺杂 D₂O,发现水中的氢能够转移到沥青中去。Fan 等^[11]研究了矿物质和水蒸气对重油的碳氢化合物、黏度以及元素分布的综合作用,实验结果表明,改质反应后重油的黏度减小。日本专利^[12-13]报道了在高温、高压下的亚临界或超临界水可为矿物燃料(如煤、油砂油、页岩油)或大分子化合物(如聚乙烯、各种树脂、橡胶等石油化工废料)的裂解提供氢。Fan^[14]研究了矿物质对重油水热反应的影响,指出随着反应物中水含量的增加,产物的黏度及平均分子质量减小。

在改质过程中不使用有可能造成污染的有机溶剂,而使用水作为供氢体,这样不仅供氢体价廉易得,而且还便于环保。

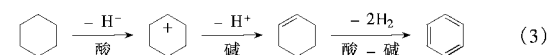
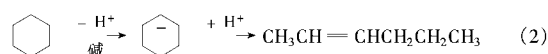
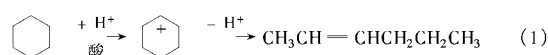
1.5 水和一氧化碳体系

美国专利^[15]报道了用超临界 H₂O-CO 体系产生的氢进行重油的改质。与无催化剂时得到的轻烃中的 H/C 原子比为 1.60 相比,当使用催化剂时,得到的轻烃 H/C 原子比为 1.80,这表明水中的氢已转移到轻烃上。Kunio^[16]在超临界水中研究了通过烃的部分氧化产生氢而进行的重油催化脱硫过程,在 673 K、30 MPa 的不同气体氛围(氢气和超临界水、一氧化碳和超临界水、一氧化碳及氢气和超临界水)中,用催化剂对二苯并噻吩(DBT)进行加氢脱硫实验,反应主要产物为二苯并、环己基苯及硫化氢;在一氧化碳和超临界水、一氧化碳及氢气和超临界水中,DBT 的脱除率要比在氢气和超临界水中的高。

水蒸气和一氧化碳为供氢体可在注汽热采条件下在井下与油层中的 CH₄ 构成 H₂O-CO-CH₄ 体系,在催化剂作用下,发生水煤气变换反应,产生活性氢,直接参与稠油的改质,而不必生成氢气,从而可以提高稠油井下催化改质的效果。

1.6 环己烷

环己烷在铂或钨催化剂作用下,在 170℃ 即可脱氢,当温度低于 200℃ 时,不会发生开环反应;在镍炭催化剂作用下,可明显生成甲烷,存在开环反应;用氧化铝作为载体时可降低镍的活性,在 300 ~ 310℃ 下脱氢时,不会发生开环反应^[17]。据文献^[18]报道,环己烷在强酸性催化剂、强碱性催化剂、TiO₂-ZrO₂ 催化剂上均可发生开环反应,反应途径如式(1)、(2)、(3)所示:



从上述反应机理可以看出,在环己烷的脱氢反应中会有氢正、氢负离子产生,并且脱氢温度约为 300℃,这与蒸汽热采条件下稠油井下催化改质温度条件基本相符。据文献报道^[19],在催化剂作用下,C-S 键在 500 K 时即可断裂,C-O、C-N 键断裂所需温度要稍高一些;氢正、氢负离子完全有可能取代稠油组分中的金属元素以及硫和氮,从而提高稠油组分的 H/C 原子比,降低稠油的硫含量,同时使改质后的稠油黏度降低。从选择催化剂的角度来看,镍对环己烷具有一定的脱氢活性,并且也是一种很好的改质催化剂的助剂,所以利用环己烷作为供氢体对稠油进行井下催化改质是可行的。

2 催化剂

2.1 非均相催化剂

原则上讲,对重油、减压渣油及重质石油馏分能进行有效加氢改质的非均相催化剂也应该能够应用于稠油的井下催化改质过程。此类催化剂以钨的氧化物及负载在高比表面积氧化铝或硅-氧化铝上的钴或镍的氧化物为代表,大量应用于石油炼制过程。这些催化剂在使用前通常要经过硫化处理,将金属氧化物转变成金属硫化物,以提高催化剂的活性。若将此类催化剂应用于稠油的井下改质,必须考虑井下环境对催化剂的影响,如水或水蒸气对催化剂的影响。据文献报道^[20],常规的加氢催化剂在高压水环境下不会影响活性金属的分散度及硫化状态,但会降低催化剂的活性。

Hossain 等^[21]以金属 Ph-Rh 为助剂,将 Co 负载到高孔隙率的皂石上,得到的催化剂能够有效抑制加氢过程中的结焦现象,Ph 及 Rh 单独作为助剂时的效果不如两者共存时的效果好。研究表明^[22],将活性金属负载在中性且具有孔状结构的活性炭上,得到的催化剂在稠油改质中的寿命要大于传统的氧化铝催化剂,且与碳氢化合物具有较好的亲合性,能选择性吸附沥青质,有效抑制改质过程中的结焦现象。在对重质烃类物料的加工过程中,大孔催化剂的活性较好,对由于金属元素沉积而造成的催化剂失活也具有较强的抵抗能力^[23]。

此类催化剂可以通过砾石填充方式放置在邻近

生产井的含油岩层内^[24],或者直接放置在生产井中,以确保原油在生产过程中流过催化剂。稠油井下改质所用的催化剂与在普通反应器中使用的催化剂一样,也需经过硫化处理,因此,需使用经过硫化处理的加氢催化剂。非均相催化剂的上述放置方式存在以下不足:一是流体的冲刷将会影响催化剂的床层结构;二是随时间的增长,将在催化剂表面形成杂质积累,导致含油层到井筒之间的压降升高,并导致采收率和催化剂活性降低。虽然可以通过燃烧法烧掉沉积在催化剂表面的杂质,或可以打开催化剂填充筛管更换催化剂,但这使操作难度变大,并增加了稠油井下催化改质过程的成本。

2.2 均相催化剂

用于重油轻质化及煤液化过程的油溶性、水溶性以及高分散颗粒催化剂开发已得到广泛的关注。这些催化剂具有与非均相催化剂相同的活性金属元素,主要为钼和铁,而钴和镍作为添加剂,并且以金属的硫化形态作为活性相。用途最多的是多钼酸盐,如磷钼酸及七钼酸胺。当这些催化剂与油混合并在氢气存在下加热后,可形成悬浮的硫化钼型催化剂^[25]。其他化合物,如钒酸胺,乙酰丙酮化钼、钴、镍、铁、钒、铬,以及仲钼酸盐、氧化铁的前驱体,已被成功地用于重油的加氢转化过程^[26]。

使用均相催化剂的优点之一是使催化剂的远程制备成为可能,这一过程可以想象为将一种或几种含有催化剂前驱体的溶液注入井下岩层孔隙,在井下最终形成高分散的均相催化剂。例如,高分散的 MoS_3 催化剂可以通过酸化连四硫酸钼胺来制备;高分散的含铁催化剂是在低温下将氯化铁和硫酸钠反应生成 Fe_2S_3 , Fe_2S_3 在 200°C 分解成二硫化铁和硫^[27]。Matsumura等^[28]将粒度不超过 $1\ \mu\text{m}$ 的澳大利亚Yandi黄褐铁矿颗粒在液化煤中形成的30%(质量分数)悬浮液加入到Marlin减压渣油中,同时加入硫粉,对这种减压渣油进行加氢裂化,在加热时硫粉与褐铁矿中的 FeOOH 反应生成高分散的活性组分 Fe_{1-x}S 。

高分散的催化剂也可以通过反相胶束微乳液法制得,实验结果表明^[29],在环己烷、十氢化萘、四氢化萘以及甲基环己烷微乳液中制备的金属催化剂在稠油中的分散度差别不大。在十氢化萘微乳液中制备的 Mo 、 Co 、 Fe 催化剂,其抑制结焦能力的顺序为: $\text{Mo} > \text{Co} > \text{Fe}$ 。 Mo 表现出较高的残炭(MCR)和S转化率,但是对沥青质的转化率相对较低,是一个很好的脱氢催化剂,而 Fe 和 Co 则为较好的加氢催化剂。

高分散的均相催化剂或流体相催化剂母体可以随蒸汽直接注入,并在蒸汽的驱动下分布到蒸汽能够到达的地下岩层孔隙,因此能够获得足够的能量来满足部分区域催化改质的需要。堵塞地下岩层孔隙的物质如果是一种活性物质,将会在催化剂的作用下从被堵塞的孔隙口处移走,从而释放出孔隙中的原油,还可以通过催化改质过程消除堵塞在生产井周围的重质烃类组分,从而减小含油层到井筒之间的压降,进而提高采收率。然而使用高分散催化剂可能会产生一些操作上的困难,主要是如何保证有源原油与催化剂充分接触,此外,注入的催化剂可能会被含油岩层吸附,导致催化剂用量剧增。

3 改质条件

在注汽热采条件下,注汽井底的最高温度可达 340°C ,油层温度随着离井筒距离的增加逐渐降低,在注汽的最初阶段,距井筒 $10\ \text{m}$ 处的油层温度已降到约 200°C ,油层温度在 300°C 以上的区域约在距井筒 $4\ \text{m}$ 内的区域里;在蒸汽驱开采的最后阶段,生产井周围的含油岩层温度才能接近注入蒸汽的温度^[8]。

Jeffrey^[30]认为,含硫质量分数在3%~4%的原油适合于现场改质,因为部分C—S键的键能较低,容易发生断裂,进而可在稠油的井下催化改质过程中将硫从稠油中脱除。Zhong等^[3]对含硫质量分数仅为0.4%的辽河超稠油进行了模拟井下改质的实验研究,结果表明具有一定的改质效果。Fan等^[14,31]研究了 240°C 时水-矿物催化剂-辽河稠油-四氢化萘体系中的改质反应,发现稠油的平均分子量有所降低,黏度减小。Siskio等^[32]认为在酸、碱或其他催化剂存在的条件下,部分含氧的碳氢化合物在 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 下能与过热水发生反应,导致C—O键的断裂。从上述已有的研究可以看出,注汽热采条件下,稠油的井下催化改质过程在 $240\sim 340^\circ\text{C}$ 可能发生的断键反应有C—S、C—O键的断裂,甚至C—N键的断裂。这样,含硫量高的稠油改质效果将优于含硫量低的稠油改质效果,对氧含量和氮含量较高的稠油,也能取得较好的改质效果。

在注汽热采过程中,通常采用过热蒸汽作为热源,假设在井下蒸汽已达到饱和,则当采用任何气相供氢体时,供氢体的地面注入压力应高于井底温度条件下的饱和水蒸气压力。Hewgill等^[33]提出在蒸汽驱采油时,宜于注入液相供氢体,并将易分解的甲酸盐或其他化合物作为催化剂,通过脱除沥青质以

及可能的催化加氢过程对稠油进行改质。最近, Cesar Ovalles 等^[34]提出以液态四氢化萘为供氢体,以含油岩层中的矿物质为催化剂,进行超稠油的井下改质,实验室规模的模拟实验显示出较好的改质效果。

4 结语

(1)注汽热采条件下稠油井下催化改质技术仍然处于研究开发阶段,迄今为止尚未看到有关稠油井下催化改质技术工业化的报道。

(2)注汽热采条件下进行稠油催化改质时,适合采用液相供氢体和均相催化剂。

(3)非均相催化剂可采用砾石填充的方式,放置到生产井附近的含油层或者是直接放置到生产井内,但是催化剂床层受流体冲击的影响较大。

(4)均相催化剂由于具有高度分散的特点,并且能够远程制备,注入方法简单,适用于注汽热采条件下的井下催化改质过程。

(5)直接采用地下含油岩层的矿物质作为催化剂,减少了催化剂注入和放置过程,避免了注入催化剂对原油的污染。

(6)有机氢化物作为蒸汽热采条件下改质稠油的供氢体,目前普遍采用的是昂贵的四氢化萘,改质成本较高是阻止其工业化的关键。

(7)建议今后研究工作放在寻找经济的供氢体,开发高分散性催化剂,研究稠油组分中的金属化合物在改质过程中的作用等方面。

参考文献

- [1] World Energy Systems Inc. Recovery of oil by in situ hydrogenation [P]. US 4597441, 1986-07-01.
- [2] Bianco A D, Garuti G, Pirovano C, *et al.* [J]. Fuel, 1995, 74(5): 756-760.
- [3] SPE. International improved oil recovery conference in Asia Pacific [C]. Kuala Lumpur, Malaysia, 2003.
- [4] Ovalles C, Vallejos C, Vasquez T, *et al.* [J]. Petroleum Science and Technology, 2003, 21(1-2): 255-274.
- [5] Ovalles C, Filgueiras E, Morales A, *et al.* [J]. Energy Fuels, 1998, 12(2): 379-385.
- [6] Ovalles C, Filgueiras E, Morales A, *et al.* [J]. Fuel, 2003, 82(8): 887-892.
- [7] 李庶峰, 沐宝权, 刘晨光. [J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(3): 138-139.
- [8] 牛嘉玉, 刘尚奇, 门存贵, 等. 稠油资源地质与开发利用 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 253-289.
- [9] Enomoto Heiji, Tohoku Electric Power Co Inc, Onoda Cement Co Ltd. Reforming of heavy oil [P]. JP 05071574, 1993-03-30.
- [10] Richard P D, William C M, Murray R G. [J]. Energy Fuels, 2000, 14(3): 671-676.
- [11] Fan H F, Liu Y J, Zhong L G. [J]. Energy Fuels, 2001, 15(6): 1475-1479.
- [12] Tohoku Electric Power Co Inc. Modification and/or break down to low molecule of fossil fuel or high molecular material [P]. JP 09151384, 1995-11-29.
- [13] Nakahara Masaru, Enomoto Heiji, Kinoshita Mutsumi, *et al.* Method for supplying hydrogen [P]. JP 09188501, 1996-01-11.
- [14] Fan H F, Zhang Y, Lin Y J. [J]. Fuel, 2004, 83(14-15): 2035-2039.
- [15] Allied Corporation. Process for production of hydrogenated light hydrocarbons by treatment of heavy hydrocarbons with water and carbon monoxide [P]. US 4675097, 1987-06-23.
- [16] International Society for the Advancement of Supercritical Fluids. The 4th international symposium on supercritical fluids Sendai [C]. Sendai, Japan, 1997. 739-744.
- [17] 赵仁殿, 金彰礼, 陶志华, 等. 芳烃工学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 333.
- [18] Fang J, Wang Y. [J]. Journal of Catalysis, 1996, 164(1): 166-172.
- [19] Joseph D, Tomas J, Jose A R. [J]. Surface Science, 2001, 479(1-3): 155-168.
- [20] Laurent E, Delmon B. Deactivation of a sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ during the hydrodeoxygenation of bio-oil: influence of a high water pressure [A]. In: Delmon B, Froment G F. Catalyst deactivation [M]. Amsterdam: Elsevier, 1994. 459.
- [21] Hossain M M, Al-Saleh M A, Shalabi M A, *et al.* [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 278(1): 65-71.
- [22] Hidetsugu F, Satoshi T, Masayuki U, *et al.* [J]. Catalysis Today, 2004, 98(1-2): 207-215.
- [23] Baltus R E. [J]. Fuel Sci Technol Int, 1993, 11: 751-782.
- [24] 何生厚, 张琪. 油/气井防砂理论及其应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2003. 33-35.
- [25] Bianco A D, Panariti N, Carlo S Di, *et al.* [J]. Energy Fuel, 1994, 8(3): 593-597.
- [26] UOP. Method of preparing a catalyst for the hydroconversion of asphaltene-containing hydrocarbonaceous charge stocks [P]. US 4954473, 1990-09-04.
- [27] Dadyburjor D B, Stewart W R, Stiller A H, *et al.* [J]. Energy Fuels, 1994, 8(1): 19-24.
- [28] Matsumura A, Sato S, Kondo T, *et al.* [J]. Fuel, 2005, 84(4): 417-421.
- [29] Duangchan A. Residue upgrading using dispersed catalysts prepared in reverse micelles [D]. Columbia: University of British Columbia, 1998.
- [30] Jeffrey G W. [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 50(2-3): 199-213.
- [31] Liu Y J, Fan H F. [J]. Energy Fuels, 2002, 16(4): 842-846.
- [32] Siskin M, Katritzky A R. [J]. Journal Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 54(1-2): 193-214.
- [33] Union Oil Company of California. Enhanced oil recovery technique using hydrogen precursors [P]. US 5105887, 1992-08-21.
- [34] SPE. International thermal operations and heavy oil symposium [C]. Margarita, Venezuela, 2001. ■