

热化学就地生热促进稠油水热裂解实验研究

胡绍彬 刘永建 蒋大丽 赵杰

(大庆石油学院提高油气采收率教育部重点实验室, 大庆 163318)

摘要 针对稠油就地水热裂解反应因地层温度有限而受影响的情况,开展了利用热化学就地生热提升地层温度促进稠油水热裂解反应的模拟实验。结果表明:向反应釜中注入 5 mL 浓度为 5 mol/L 的 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系后,反应釜温度从 200℃ 提升到了 240℃ 以上,压力增加了近 0.4 MPa,反应后稠油降黏率增加了 40% 左右,饱和烃、芳香烃含量明显增加,胶质、沥青质含量明显降低,热化学生热提温可促进稠油水热裂解反应。分析认为现场热化学体系注入工艺可行、放热反应速度与“热峰”位置可控、对地层无伤害,热化学生热提温促进稠油就地水热裂解降黏具有可行性,具体应用时应深入分析热化学就地生热提温的影响因素并优化相关操作参数。

关键词 热化学 就地生热 稠油 水热裂解 实验研究

中图法分类号 TE254 TE39 TE624.3; **文献标志码** A

稠油就地水热裂解降黏是近年来国内外广泛关注的稠油开采新技术。稠油水热裂解反应^[1]可使部分稠油分子化学键断裂、平均分子量减小、胶质与沥青质含量降低,继而稠油黏度降低、品质提高。研究表明稠油水热裂解反应的有效温度通常在 240℃ 左右^[2]。但受蒸汽注入量及地层参数等因素的限制,蒸汽吞吐地层的平均温度一般不超过 200℃,且离注汽井越远温度越低。显然,在这样的温度条件下,在远井区很难取得理想的稠油就地水热裂解降黏效果。热化学就地生热可以提升地层温度,例如利用井下化学生热方法处理井下结蜡取得了良好的效果^[3];热化学方法是解除气井蜡质堵塞、毛细管“液锁”堵塞的有效方法^[4];对于高凝、稠油油井的压裂,采用热化学自生热压裂液施工可避免注入流体对储层造成冷伤害^[5],等等。这些实例证实利用热化学提升地层温度可行,本文对利用热

化学就地生热提升地层温度促进稠油水热裂解反应进行了探索。

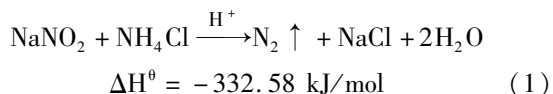
1 热化学生热提高地层温度机理

1.1 热化学放热体系

热化学就地生热处理方法主要是利用热化学放热体系在井下或地层中发生放热反应产生大量的热量来加热井眼周围或地层以解决相关生产问题。目前油气田生产中常用的化学放热体系主要有亚硝酸盐与铵盐放热体系、过氧化氢放热体系以及多羟基醛氧化放热体系等^[6]。相比较,亚硝酸盐与铵盐放热体系的摩尔生成焓高、腐蚀速率小、反应产物对绝大多数地层无伤害,产生的气体对原油生产有利,且成本不高,是理想的地层放热提温体系。因此,本研究选用亚硝酸盐与铵盐放热体系展开。

1.2 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 生热提温机理

NaNO_2 与 NH_4Cl 是价廉易得的普通化学试剂,在一定条件下反应产生大量的热和气体,其化学反应方程式为:



由(1)式可知,0.5 m³ 浓度为 3 mol/L 的 NaNO₂ 水溶液与 0.5 m³ 浓度为 3 mol/L 的 NH₄Cl 水溶液混合后,理论上可产生 498.8 MJ 的热量、33.6 m³ (标准状况下)的 N₂ 以及 1 m³ 浓度为 1.53 mol/L 的 NaCl 水溶液^[3]。产生的 N₂ 可以提高地层压力、发挥非混相驱替稠油作用,有利于地层流体的产出以及在井筒内的举升;产生的盐水溶液对大多数油气层无伤害;产生的热量在蒸汽加热地层的基础上可进一步提升地层温度,有助于稠油就地水热裂解反应的发生。

2 NaNO₂/NH₄Cl 生热提温模拟实验

2.1 实验部分

2.1.1 主要仪器及材料。

室内模拟实验装置主要由计量泵、活塞容器以及高压反应釜等组成,见图 1。实验中还用到 Haake—VT550 旋转黏度计、分析天平、层析柱等分析仪器。实验用到的稠油油样、油藏矿物、地层水等均取自辽河油田。油藏矿物为油砂,将其捣碎,取粒度为(150—250) μm 的进行实验;地层水与稠油油样取自同一口油井。实验用到的主要药品包括 NaNO₂、NH₄Cl、HCl、NiSO₄、四氢萘、正己烷、石油醚等,均为分析纯试剂。

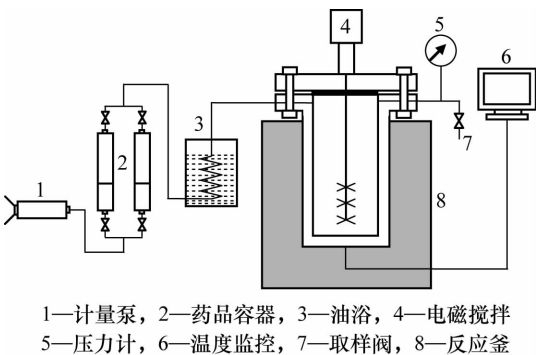


图 1 模拟实验装置示意图

2.1.2 实验过程

将 30 g 稠油、5 g 地层水、10 g 油藏矿物、0.1 g NiSO₄、1.5 g 四氢萘、1 mL 浓度为 30% 的 HCl 加入高压反应釜;密封后用氮气进行驱扫;施加 2 MPa 的压力试压,确保系统密封;将油浴设定在 200℃;打

开搅拌器,反应釜逐渐升温恒定在 200℃;考察放热体系对反应的影响时,通过计量泵向反应釜内注入 5 mL 浓度为 5 mol/L 的 NaNO₂ 和 NH₄Cl 溶液;记录反应釜的压力、温度随时间的变化;24h 后关闭反应釜电源冷却至室温,取出油样处理后按标准 SY/T 5119—1995 规定的柱层析法测定族组成,按标准 SY/T 6316—1997 规定的方法用 Haake 旋转黏度计测量 50℃、剪切速率为 3 s⁻¹ 的黏度,并用式($\mu_0 - \mu$)/ $\mu_0 \times 100\%$ 计算降黏率, μ_0 和 μ 分别为反应前后油样的黏度。

2.2 实验结果与分析

为考察 NaNO₂/NH₄Cl 放热体系对稠油水热裂解反应的影响,开展了同等条件下不添加放热体系与添加 NaNO₂/NH₄Cl 放热体系的对比实验。

2.2.1 放热体系对反应釜温度、压力的影响

添加 NaNO₂/NH₄Cl 放热体系后,反应釜温度随时间的变化情况见图 2,图中的时间从注入 NaNO₂/NH₄Cl 放热体系后开始计。从图 2 可以看出,反应釜温度恒定到 200℃,注入 NaNO₂/NH₄Cl 放热体系后,反应釜的温度在短时间内迅速上升,最高达到 250℃ 以上,并且在相对较长的时间内反应釜温度都保持在 240℃ 左右。可见,注入 NaNO₂/NH₄Cl 放热体系可大幅提升反应釜的温度,达到了稠油水热裂解反应的有效温度。

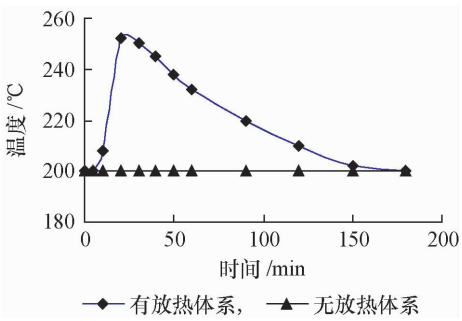


图 2 反应釜温度随时间的变化

表 1 不同反应体系下反应釜的压力 / MPa

有无放热	时间/min														
	5	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180				
无	3.23	3.23	3.23	3.24	3.24	3.23	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24				
有	3.23	3.92	3.94	3.93	3.91	3.83	3.77	3.72	3.68	3.65	3.62				

添加 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系对反应釜压力的影响见表 1。可以看出,在未加 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系的情况下,反应釜压力在温度恒定到 200°C 后变化不大。而添加 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系的反应釜,在注入放热体系后,其压力明显增大,最高值达到了 3.94 MPa ,同比未添加放热体系的反应釜压力高出 0.71 MPa ,在反应釜温度恢复到 200°C 后,其压力仍比未加放热体系的反应釜高了近 0.4 MPa ,其原因在于 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系反应后产生了一定数量的 N_2 。

2.2.2 放热体系对反应后稠油黏度及族组成的影响

不添加 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系与添加 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系的油样反应后黏度与族组成见表 2。

表 2 稠油油样的黏度与族组成

油样	粘度 / $\text{mPa}\cdot\text{s}$	降粘率 /%	族组成 /wt%			
			饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质
原始	63 670	—	23.6	27.8	40.7	7.9
无放热	59 740	6.17	24.2	28.5	39.6	7.7
有放热	34 010	46.58	24.9	29.1	38.9	7.1

从表 2 可以看出, $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系促进了稠油水热裂解反应的发生。不添加 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系时,反应釜温度最高仅达到 200°C ,而稠油水热裂解反应有效温度在 240°C 左右,因此在这种情况下,稠油水热裂解反应的程度很有限,反应后稠油降黏率只有 6.17% ,稠油的族组成变化不大;而添加 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放热体系后,在化学生热的作用下体系的温度升高到了 240°C 以上,稠油发生了有效的水热裂解反应,反应后稠油降黏率达到了 46.58% ,稠油中胶质和沥青质含量明显降低,饱和烃、芳香烃含量明显增加。与文献[7]报道的稠油供氢催化水热裂解 80% 左右的降黏率相比,本实验的稠油降黏率要低一些。其原因主要在于,文献报道的实验在 240°C 高温条件下反应了相对更长的时间,而本实验是将反应釜温度设定在 200°C ,利用化学放热使反应体系在相对较短的时间内处于 240°C 左右的温度。但在同等注蒸汽的地层条件下,热化学剂的注入必将能在蒸汽加热的基础上进一

步提升地层温度,尤其是远井地带的温度,促进稠油就地水热裂解反应的发生。

3 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 就地生热提温应用探讨

3.1 现场适用性

3.1.1 注入工艺可行

应用 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系生热提升地层温度促进稠油就地水热裂解反应时,可先注入蒸汽对地层进行预热,再将水热裂解催化剂及助剂等处理液注入地层,然后注入 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系,最后用蒸汽进行顶替。

3.1.2 放热速度可调

蒸汽的加热作用可促进 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系的放热反应。另外, $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系的反应速度与 H^+ 浓度关系密切^[3],可在注入放热体系之前或之后注入酸或碱液来调节放热体系的 pH 值,控制其放热速度。

3.1.3 放热位置可控

稠油因其酸性对 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系放热反应具有促进作用。因此,放热体系在稠油聚集位置放热速度较快,而在稠油饱和度较低的近井区反应速度缓慢。还可以先后将 NaNO_2 与 NH_4Cl 以段塞的形式注入,以确保在理想的位置尤其是富含稠油的远井地带迅速放热。

3.1.4 对地层无伤害

NaNO_2 和 NH_4Cl 分别属于弱碱、弱酸或中性, NaNO_2 与 NH_4Cl 混合溶液近于中性或偏碱性, $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系及其反应除放热提温为稠油就地水热裂解反应创造有利的温度条件外,生成的中性 NaCl 溶液对地层无伤害,产生的大量 N_2 对稠油具有非混相驱作用,有利于稠油的生产。

可见,采用 $\text{NaNO}_2/\text{H}_4\text{Cl}$ 体系就地放热提升地层温度,促进注蒸汽条件下稠油的就地水热裂解反应具有适用性。

3.2 需要深入研究的课题

理论上, $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系就地生热的放热速度和放热“热峰”位置^[3]都是可控的,也是决定利用

就地生热提温促进稠油水热裂解反应的关键。在油藏中具体实施热化学放热提温时,影响热化学放热速度与“热峰”位置的因素很多,如化学剂浓度、pH 值、注入量、注入方式、注入速度、原始地层温度、蒸汽注入史、地层参数等。因此,在将热化学就地生热提温技术应用到具体地层时,需要对这些影响因素进行深入分析并对相关操作参数进行优化。

4 结论

通过本文的分析与研究,得到了如下的结论:

(1) 单纯注蒸汽条件下,受地层温度限制,稠油就地尤其是远井地带的水热裂解降黏效果受到很大的影响。

(2) 与未添加放热体系的反应相比,向反应釜中加入 5 mL 浓度为 5 mol/L 的 NaNO_2 与 NH_4Cl 放热体系后,体系温度从 200℃ 升高到 240℃ 以上,体系压力增加近 0.4 MPa,反应后稠油降黏率增加了 40% 左右,稠油中胶质与沥青质含量明显降低,饱和烃与芳香烃含量明显增加。注入 $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 放

热体系可促进稠油就地水热裂解反应的发生。

(3) 分析认为现场应用热化学体系注入工艺可行、放热速度与“热峰”位置可控、对地层无伤害,实际应用时需要热化学就地生热提温的影响因素进行深入分析并优化相关操作参数。

参 考 文 献

- 1 Clark P D, Hyne J B. Steam-oil chemical reactions: mechanism for the aquathermolysis of heavy oils. AOSTRA Journal of Research, 1984; 1(1):15—20
- 2 范洪富. 辽河稠油水热裂解反应研究与应用. 大庆:大庆石油学院, 2002:19—24
- 3 吴安明,陈茂涛,顾树人,等. NaNO_2 与 NH_4Cl 反应动力学及其在油田的应用研究. 石油钻采工艺, 1995, 17(5):60—64
- 4 蒋晓明,尹启业,贺素玲,等. 气井热化学解堵技术. 断块油气田, 2004; 11(2):84—85
- 5 程运甫,李延美,何志勇,等. 自生热压裂液的研制及现场应用. 油田化学, 1997; 14(1):24—27
- 6 黄建礼,巨小龙. 三种化学生热体系的研究及在油气田生产中的应用. 石油工业技术监督, 2005; 1:58—60
- 7 刘永建,赵法军,赵 国,等. 稠油的甲酸供氢催化水热裂解改质实验研究. 油田化学, 2008; 25(2):133—136

Laboratory Study on Promotion of Aquathermolysis of Heavy Oil by *in-situ* Thermochemical Heat-generation

HU Shao-bin, LIU Yong-jian, JIANG Da-li, ZHAO Jie

(Key Laboratory for Enhanced Oil and Gas Recovery of the Ministry of Education, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, P. R. China)

[Abstract] Facing the problem of in-situ aquathermolysis of heavy oil (ATHO) being influenced by limited formation temperature, laboratory experiments were carried out to investigate the promotion of ATHO by raising formation temperature through thermochemical heat-generation (TCHG). Results showed that with the injection of 5 mL solutions of 5 mol/L $\text{NaNO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ successively into the autoclave, the system temperature raised from 200℃ to above 240℃, the pressure increased about 0.4 MPa, the viscosity reduction ratio of the heavy oil increased 40%, the contents of saturated and aromatic hydrocarbon fractions increased and the contents of resin and asphaltene fractions reduced obviously, confirming that the TCHG can promote the ATHO. Analysis showed that the field injection technique of thermochemical system is feasible, the heat-generating rate and the position of “thermal spike” can be controlled and the thermochemical system is unharmed to the formation. It is feasible to use TCHG to raise the formation temperature to promote the in-situ ATHO. When applied in field, the influencing factors on raising formation temperature by TCHG should be analyzed deeply and relative operation parameters should be optimized.

[Key words] thermochemistry in-situ heat-generation heavy oil aquathermolysis experimental study