

稠油催化水热裂解反应综述

张广宇*, 杨毅, 邢亚萌, 张连喜, 黎涛

重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

收稿日期: 2024年10月29日; 录用日期: 2024年11月30日; 发布日期: 2025年1月3日

摘要

稠油是一种高粘度、高含硫、高金属含量的原油, 其资源丰富且分布广泛, 是未来原油生产的重要补充来源之一。稠油的高效开发利用对能源安全和经济发展至关重要。然而, 稠油的高黏度和复杂化学组成使其难以直接通过常规技术进行开采。催化水热裂解反应作为一种能够有效降低稠油黏度、提升其品质的技术, 已成为近年来研究的热点。本文综述了稠油催化水热裂解反应的最新研究进展, 包括催化剂的种类、反应机理、反应条件对产物分布的影响、反应器设计及工业应用前景, 并对未来研究方向提出了建议。

关键词

稠油, 水热裂解, 催化, 降黏

Review of Catalytic Hydrothermal Cracking of Heavy Oil

Guangyu Zhang*, Yi Yang, Yameng Xing, Lianxi Zhang, Tao Li

School of Petroleum Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Oct. 29th, 2024; accepted: Nov. 30th, 2024; published: Jan. 3rd, 2025

Abstract

Heavy oil is a kind of crude oil with high viscosity, high sulfur content and high metal content, which is rich in resources and widely distributed, and is one of the important supplementary sources of crude oil production in the future. The efficient exploitation and utilization of heavy oil is very important for energy security and economic development. However, the high viscosity and complex chemical composition of heavy oil make it difficult to directly recover by conventional technology. As a technology that can effectively reduce viscosity and improve the quality of heavy oil, catalytic hydrothermal

*第一作者。

文章引用: 张广宇, 杨毅, 邢亚萌, 张连喜, 黎涛. 稠油催化水热裂解反应综述[J]. 矿山工程, 2025, 13(1): 5-12.
DOI: 10.12677/me.2025.131002

cracking has become a research hotspot in recent years. In this paper, the latest research progress of catalytic hydrothermal cracking of heavy oil is reviewed, including the types of catalysts, reaction mechanism, the effect of reaction conditions on product distribution, reactor design and industrial application prospect, and future research directions are suggested.

Keywords

Heavy Oil, Hydrothermal Cracking, Catalysis, Viscosity Reduction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稠油是指相对密度大于 0.92、黏度大于 200 mPa·s (在 20℃ 下) 的原油, 是一种极具开发潜力的非常规石油资源。全球稠油资源储量约为全球石油资源总储量的 70%, 主要分布在加拿大、委内瑞拉、中国等国家。然而, 稠油的高黏度和复杂的化学组成导致其流动性差, 难以通过常规的技术进行开采和加工, 因此亟需开发新型的开采与处理技术。

当下国内外在稠油开采领域的前沿技术涵盖以下方面: 1) 热力采油技术, 热力采油主要是通过向油层注入热量, 使稠油的温度升高, 从而降低其粘度, 增加流动性, 以便于开采。当稠油温度升高时, 其内部的分子间作用力减弱, 原本粘稠的原油能够像常规原油一样更容易地流动。主要方法有: 蒸汽吞吐、蒸汽辅助重力泄油(SAGD)和火烧油层; 2) 化学驱油技术, 化学驱油是通过向油藏中注入化学药剂, 改变油藏中油水界面的性质、原油的流变性等, 从而提高驱油效率。化学药剂可以降低油水界面张力, 使原油更容易从岩石孔隙中被驱替出来。主要方法有: 聚合物驱油、表面活性剂驱油、碱驱油和复合驱油; 3) 微生物采油技术, 微生物采油是利用微生物在油藏中的生长代谢活动来提高原油采收率。微生物可以代谢产生生物表面活性剂、生物聚合物和气体等物质。生物表面活性剂能够降低油水界面张力, 生物聚合物可以改善油藏的流度比, 气体则可以增加油藏压力, 这些作用都有助于原油的开采。主要方法有: 微生物吞吐和微生物驱油[1]-[3]。然而, 这些方法并未从根本上解决稠油高黏度的问题, 尤其是未能有效处理导致高黏度的关键组分, 如胶质和沥青质, 因此稠油高黏度的可逆性问题依然存在。

近年来, 稠油催化水热裂解降黏技术逐渐成为热采研究的热门领域。这一技术主要是基于在高温和水存在的条件下, 利用催化剂促使稠油中的大分子发生裂解反应。稠油中的一些复杂有机化合物, 如胶质和沥青质, 其分子结构中有很多碳-碳键、碳-硫键、碳-氮键等化学键。在催化剂的作用下, 这些化学键在水热环境中发生断裂, 使大分子变成小分子, 同时, 反应过程中还会发生加氢、脱硫、脱氮等反应[4]。稠油催化水热裂解反应是一项极具突破性的技术, 它从根源层面为解决稠油高黏度这一棘手问题提供了有效途径。在该反应过程中, 借助特定的催化条件和反应环境, 能够促使稠油内结构复杂且相对分子质量较大的胶质与沥青质大分子发生裂解反应。这种裂解反应并非简单的物理变化, 而是涉及一系列复杂的化学反应机制。通过催化剂的作用, 大分子的化学键被选择性地断裂, 进而重新组合形成相对分子质量适中的中间分子。这些中间分子在物理和化学性质上都发生了显著改变, 使得稠油的黏度大幅降低, 流动性显著增强。

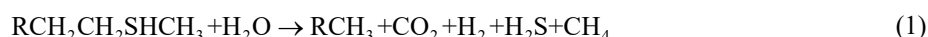
该技术尤其适用于那些传统注蒸汽技术在采油成效欠佳的油藏。注蒸汽技术虽然在一定程度上能够提高油藏的温度, 促进原油的流动, 但对于稠油这种高黏度的特殊油品, 往往效果不尽如人意。而水热

裂解降黏催化反应则针对稠油的特性,从分子层面进行改造,有效地克服了注蒸汽技术的局限性。此项技术在国内外石油领域备受众多学者的密切关注,众多科研团队纷纷投入大量的时间和精力对其进行深入研究,并取得了诸多令人瞩目的研究成果。本文旨在系统地综述稠油催化水热裂解反应的研究进展,分析不同催化剂的作用机理与反应性能,讨论反应条件与产物分布的关系,并展望该技术的未来发展趋势与应用前景。

2. 催化水热裂解反应机理研究

稠油催化水热裂解技术是一种在高温高压条件下,将水作为反应介质,通过催化剂加速稠油分子裂解的过程。该技术的基本原理是利用水的临界状态(临界温度 374℃,临界压力 22.1 MPa)以及在水环境中的催化剂,使稠油中的大分子有机物质发生断链、重组反应,生成小分子烃类和气体产物。

Clark 等研究表明,在水热裂解过程中,金属离子能促进 C-S 键的断裂,而硫的含量是催化效果的关键。他们将地层稠油与水蒸气在高温下发生的断键、开环和脱硫反应统称为水热裂解催化反应[5]-[7]。经过多位专业技术人员的深入研究,研究表明,水热裂解反应基本反应机制为[8]-[10]:



反应机理主要包括以下几个方面:① 在高温下,水的物理化学性质显著改善(例如,有机物的溶解度和酸碱度增加),使其能够在较温和的条件下与有机化合物进行离子缩合和水解等反应。② 催化剂有助于 C-S、C-N、C-O、C-C、C=S、C=N、C=O 和 C=C 等键的断裂;③ 积极促进不饱和键的加氢反应。在这一过程中,通过特定的催化作用,使得含有不饱和键的分子能够与氢原子发生有效的结合反应。这种反应能够改变分子的结构和性质,使其更加稳定,并且可能对后续的反应过程产生积极的影响,例如降低分子的活性或者改变其溶解性等。④ 有效地催化杂环和环烷烃的开环反应。杂环和环烷烃由于其特殊的环状结构,具有较高的化学稳定性。然而,在特定的反应条件下,通过催化剂的作用,可以促使其环状结构发生断裂,形成开环的产物。这一反应不仅能够改变分子的形态,还可能释放出原本被束缚在环内的活性基团,为后续的化学反应提供更多的可能性。⑤ 大力促进分子间的环化反应。分子间的环化反应是一种构建复杂环状结构的重要过程。在反应机理中,通过催化剂的引导和促进,不同的分子之间可以发生相互作用,形成新的环状化合物。这种反应对于生成具有特定功能和性质的有机化合物具有重要意义,可能会影响产物的物理化学性质,如熔点、沸点、溶解性以及化学反应活性等。⑥ 以及进行脱硫反应等。脱硫反应在整个反应机理中也占据着关键的地位。许多有机化合物中含有硫元素,而脱硫反应可以将这些硫原子从分子中去除。这不仅可以改善产物的质量和性能,减少硫对环境的污染和对设备的腐蚀,还可能对后续的加工和使用过程产生积极的影响,例如提高产物的纯度和稳定性,增强其在某些特定领域的应用价值。

稠油催化水热裂解反应对稠油产生了显著的改质效果。在这一过程中,稠油的成分发生了明显的变化,轻质组分如饱和烃和芳香烃的含量呈现出逐步增加的趋势,而重质成分如胶质和沥青质的含量则相应地逐渐减少。与此同时,稠油的平均分子量也显著降低,这一系列的变化共同促使稠油实现轻质化,并且极大地提高了其流动性。该技术的作用机制是在特定的条件下发挥效能的。它依赖于高温环境、水的参与以及催化剂的协同作用。在这样的综合条件下,稠油内部的化学键得以断裂,大分子结构被分解,进而转化为小分子。通过这种方式,有效地降低了稠油的平均分子量。

除此之外,该技术还通过多种手段来降低稠油的黏度。它不仅能够调整稠油的组分含量,具体表现为减少重质组分的占比,同时增加轻质组分的含量,而且还可以提高氢碳比。这些措施共同作用,使得稠油的黏度大幅降低,从而显著减小了其在地层和井筒中的流动阻力。这样一来,在石油开采过程中,稠油的开采和运输变得更加便捷高效,同时也简化了地面处理的复杂流程,为整个石油开采及后续处理

工作带来了极大的便利,提高了工作效率,降低了成本,并且在一定程度上提升了石油开采的经济效益和环保效益。

3. 催化剂的种类与作用机理

催化剂在稠油催化水热裂解反应中起到了至关重要的作用。根据催化剂的类型,可以将其分为油溶性催化剂、水溶性催化剂、双亲型催化剂和纳米粒子催化剂四大类。

3.1. 油溶性催化剂

油溶性催化剂主要是金属有机化合物,常见的金属包括镍(Ni)、铁(Fe)、钴(Co)等过渡金属,这些金属原子与有机基团相连,形成具有油溶性的化合物。例如,有机镍催化剂,其结构中的镍原子与含碳、氢的有机配体结合,这种有机配体可以是烷基、芳基或含有杂原子的有机基团。这些有机基团的存在使得催化剂能够溶解在油相中,与稠油分子充分接触;部分油溶性催化剂还含有特殊的官能团,如磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、羧基($-\text{COOH}$)等,这些官能团可以调节催化剂的活性和选择性,同时也有助于催化剂在油相中的溶解和分散。油溶性催化剂能够很好地溶解在稠油中,其分子可以与稠油中的胶质、沥青质等大分子紧密接触。催化剂分子中的金属活性中心会吸附在稠油分子的特定位置,如不饱和键(双键、三键)或含有杂原子(硫、氮)的官能团附近。这种吸附作用使稠油分子在催化剂周围富集,为后续的反应创造了有利条件。在稠油催化反应(如催化水热裂解反应)中,油溶性催化剂的金属活性中心能够改变反应的路径,降低反应的活化能,这种催化作用使得原本需要较高能量才能发生的反应在相对温和的条件下顺利进行。刘观军等[11]通过红外表征可知有机酸与不同金属盐发生络合反应,生成了 PAS 系列油溶性催化剂。热重测试显示三种催化剂在 350°C 以下无突然失重峰,热稳定性好,在 $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 能稳定存在。其中, PAS-Fe 热稳定性最好,主要热分解温度在 450°C 左右, PAS-Ni 和 PAS-Zn 在 350°C 左右有较明显失重峰,可能发生部分脱羧反应。催化剂 PAS-Zn 催化改质最佳使用浓度为 0.1%。在反应温度为 240°C ,反应时间为 24 h 时,稠油降黏率为 50.04%。曹畅等[12]制备的油溶性有机镍催化剂活性显著高于其他有机金属催化剂,且可抑制结焦副反应。在与结焦抑制剂协同作用下,与空白条件相比,相同反应停留时间和反应温度下结焦量有显著差异。反应温度和结焦抑制剂用量是影响改质效果和结焦量的关键因素,其中反应温度对结焦现象起决定性作用。最佳反应条件为:油溶性有机镍催化剂用量为 0.1%、结焦抑制剂用量为 7%、反应温度 320°C 、反应时间 30 min。在此条件下,塔河稠油黏度由 $2680\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 降至 $292\text{ mPa}\cdot\text{s}$,降黏率为 89.10%,密度由 0.9536 g/cm^3 降至 0.9104 g/cm^3 ,催化改质效果显著。改质过程中胶质裂解产生轻组分,稠油轻质化明显。

3.2. 水溶性催化剂

在石油化工领域,催化剂的类型和性能对稠油加工处理起着关键作用。水溶性催化剂常见的成分是金属盐,如镍盐、铁盐、钴盐等。这些金属盐在水中能够解离出金属阳离子和相应的阴离子。例如,硫酸镍(NiSO_4)在水中会解离成镍离子(Ni^{2+})和硫酸根离子(SO_4^{2-})。有些水溶性催化剂可能以配合物的形式存在,它们由中心金属离子与一些配体分子通过配位键结合而成。水溶性催化剂主要在水相中发挥作用。在稠油催化水热裂解反应中,水是反应介质。催化剂在水中解离或通过自身的活性,促使产生一些活性物种,如氢自由基($\text{H}\cdot$)、羟基自由基($\text{OH}\cdot$)等。这些活性物种可以通过水相扩散到稠油与水的界面,进而与稠油分子发生反应。鉴于此,开发一种可与水共同注入地层的水溶性催化剂极具必要性。这种新型催化剂要既能避免油溶性催化剂的弊端,又能在保证催化效果的同时,具备良好的水溶性和稳定性,便于注入操作,且成本可控,从而为稠油处理工艺带来更优的解决方案,推动行业的发展。张洁等[13]合成了两个系列 10 个过渡金属配合物水溶性催化剂,对其进行了紫外光谱和红外光谱表征,与配体对照光谱变

化明显,说明配体和过渡金属离子之间发生了配位作用,部分合成水溶性催化剂 180℃下对稠油热裂解具有明显的催化作用,催化剂 N₅的作用效果最好,经热催化降解改质反应后原油的凝点降低 11.4℃;催化剂 N₂和 N₃的催化降黏效果较好,降黏率可达 70%以上,催化剂 N₅的最佳用量为 0.5%。

在石油开采及稠油改质研究中,水溶性催化剂因物理化学性质与稠油接触不充分(稠油由复杂有机大分子构成且具强疏水性,致催化剂难均匀分散,催化效果不理想,如反应速率慢、改质程度有限),其用量确定复杂。为解决此问题,研究者提出复合少量油溶性催化剂以提升性价比(油溶性催化剂可增强与稠油接触,提高催化效率并减少用量)。但该复合方法处于理论探讨和初步实验阶段,实际效果需经大量实验(涵盖不同稠油类型、反应条件及配比等因素)验证,以确定其实际应用的可行性和有效性,为工业应用提供依据,推动稠油开采和改质技术发展。

3.3. 双亲型催化剂

双亲型催化剂是一种具有特殊结构的稠油催化剂。它同时具有亲水和亲油的两种基团,分子结构中一般包含亲油的长链烷基等非极性基团,以及像羟基、羧基等极性基团。这种双亲结构使其能够在油水界面发挥独特的作用。通过优化结构调节亲水疏水性质可实现高选择性和高效率,在多相反应中优势明显,能降反应时间、提产物收率,于石油化工、环境治理及生物转化等领域有广阔应用前景,推动相关技术发展。王舜[14]以有机-无机杂化介孔有机硅材料、碳硅复合 Janus 材料和多室化介孔有机硅材料为研究对象,探究了材料骨架的双亲性与多功能特性(如磁响应、有机物吸附与水分子脱附质量运输、活性中心空间分隔功能),并分析了这些催化剂在水中醇的需氧化反应、醇和胺串联生成亚胺、硝基苯连续加氢生成环己胺反应中的催化速率与选择性。吴川[15]合成了用于稠油水热裂解的双亲型催化降黏剂,该催化降黏剂对胜利超稠油有良好催化降黏效果。在温度为原油 100 g OW = 7:3,催化剂用量为单 56-13-19 时,超稠油黏度由原来的 61.5 Pa·s 降低到 2.3 Pa·s,降黏率达 96.26%。稠油在高温水蒸气作用下同时发生聚合反应和裂解反应,导致沥青质分子量升高。双亲型降黏剂加入后,有效抑制了聚合反应,同时促进了水热裂解反应。水热裂解催化反应后,稠油沥青质平均分子量降低,稠油整体平均分子量降低 26.17%,沥青质的裂解对稠油黏度和平均分子量下降起关键作用。

尽管双亲型催化剂具有诸多优点,但实际应用面临挑战。亲油与亲水不平衡为关键问题,可致催化剂在某些反应体系表现欠佳,影响催化效果。且部分双亲型催化剂物理特性与油溶性催化剂难区分,易造成实际应用误用或效果不达预期。为解决问题,未来研究需聚焦调控催化粒子向亲油基移动,确保催化剂在两相环境稳定。可通过改变合成条件、优化结构设计或引入功能基团,增强亲水亲油特性平衡。同时,运用先进表征技术监测反应中行为变化是提升性能的重要手段。此外,深入探究反应体系中相互作用机制,为性能优化提供理论支持。经系统研究找到合适改性方法,可提升多相反应应用潜力,推动在石油化工、绿色化学及环境修复等领域广泛应用。

3.4. 纳米粒子催化剂

纳米粒子因其独特的尺寸效应以及较大的比表面积,展现出了一系列特殊的性质。具体而言,其具有强吸附性,能够有效地吸附周围的物质分子,为化学反应提供更多的接触机会;具备双亲性,这使得纳米粒子在不同性质的介质中都能表现出一定的亲和性,有利于在多相体系中发挥作用;拥有优良的渗透性,能够更容易地穿透一些传统材料难以进入的微小孔隙或界面区域;良好的填隙性使其可以填充到一些微观间隙中,对材料的微观结构和性能产生影响;呈现出显著的电性,这可能会影响其在电场或电化学环境中的行为和反应活性;还具有固结效应,在一定条件下能够促使物质的聚集和固化。

这些特性使得纳米粒子催化剂不仅能够发挥金属粒子本身所具有的催化效应,还融合了纳米粒子自

身独特的性能优势。例如,在催化反应中,纳米粒子催化剂可以利用其强吸附性和优良渗透性,使反应物更快速地聚集在催化剂表面,并更深入地参与反应,从而提高反应速率和效率。同时,其双亲性和良好的填隙性有助于在复杂的反应体系中实现更均匀的分散和更有效的相互作用,进一步优化催化效果。这种兼具多种特性的纳米粒子催化剂为催化领域带来了新的机遇和挑战,推动了相关研究和应用的不断发展。至今,已有多过渡金属和氧化物催化剂被报道,例如 Mo [16][17]、Fe [18]、Ni [19][20]、 Fe_2O_3 [21]、CuO [17]以及合金基催化剂。为探讨潜在的催化机制,Shokrlu 团队[17]和 Ovalles 团队[22]研究了纳米颗粒的金属类型、尺寸和浓度对催化活性的影响,以期提升催化性能。Badoga 等[23]合成了一种零价纳米铁基双功能催化剂(如 Fe/SiO_2 、 $\text{Fe}/\text{Ni}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}/\text{Cu}/\text{SiO}_2$),这些催化剂在以零价形式和双金属合金形式负载于 SiO_2 上后展现出良好的分散性。尤其是当 Fe/SiO_2 颗粒在温度达到 150°C 时,其降黏效果最佳;当温度升至 180°C 时,与无载体单金属催化剂相比,其黏度降低效果也有所改善。近年来,受到双功能纳米催化剂的启发,研究人员设计了三聚体纳米颗粒。

4. 反应条件对产物分布的影响

催化水热裂解反应的产物分布受多种因素的影响,包括反应温度、压力、水油比、催化剂种类与用量等。

4.1. 反应温度

温度是影响稠油催化水热裂解反应的关键参数。通常情况下,较高的反应温度有助于提高反应速率,加速大分子烃类的裂解。然而,过高的温度会促进焦炭的生成,降低液体产物的收率。因此,在实际应用中,需要在提高反应速率和减少焦炭生成之间寻求平衡。研究表明, $300^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ 是稠油催化水热裂解的最适宜温度范围。

4.2. 反应压力

水的临界压力为 22.1 MPa ,在超临界状态下,水的物理化学性质发生显著变化,其溶解性、扩散性和反应性都得到了显著增强。因此,较高的反应压力有利于提高稠油的转化率和轻质油的产率。然而,过高的压力会增加反应器的设计和操作成本,因此实际工业应用中需要权衡经济性与效率。

4.3. 水油比

水油比的设定在催化水热裂解反应中也至关重要。较高的水油比可以为反应提供更多的氢源,促进裂解反应并抑制焦炭生成;但过高的水含量会稀释油相,降低反应效率。因此,水油比的优化需要根据稠油的组成和反应条件进行调节。

5. 反应器设计与工业应用

稠油催化水热裂解反应的工业化应用还处于初期阶段,反应器设计是其中的重要环节。目前,常见的反应器设计包括管式反应器、固定床反应器和流化床反应器。

管式反应器因其结构简单和易操作性,适用于小规模实验和中试阶段的反应研究。而固定床反应器由于催化剂与反应物的接触时间可控,被广泛应用于催化裂解研究中。流化床反应器则由于其良好的传热和传质特性,具有较大的工业应用潜力。然而,由于催化剂的失活和反应条件的复杂性,如何实现高效、低成本的大规模工业应用仍面临诸多挑战。

6. 结论

稠油催化水热裂解反应作为一种高效的稠油处理技术,具有广阔的应用前景。本文综述了稠油催化

水热裂解反应的最新研究进展, 分析了不同催化剂的作用机理及其对产物分布的影响, 并探讨了反应条件的优化和工业应用的可行性。未来的研究应着重于以下几个方面: 开发高效、稳定的催化剂, 优化反应器设计, 进一步研究水在裂解过程中的具体作用机理, 并探索该技术在工业中的大规模应用。通过这些努力, 稠油催化水热裂解技术有望为未来能源发展提供有效的解决方案。

基金项目

重庆科技大学研究生科技创新项目(YKJCX23201202)。

参考文献

- [1] 宫臣兴, 李继红, 史毅. 稠油开采技术及展望[J]. 辽宁化工, 2018, 47(4): 327-329.
- [2] 刘海, 潘一, 冷俊. 国内外火烧油层研究进展与应用[J]. 当代化工, 2015, 44(3): 545-547.
- [3] 吴一尘. 国内外火烧油层研究进展与应用探析[J]. 化工管理, 2018(14): 247.
- [4] 赵小盈, 陈玉坤, 臧芸蕾, 等. 稠油原位水热裂解降黏的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(6): 30-35.
- [5] Clark, P.D., Hyne, J.B. and David Tyrer, J. (1984) Some Chemistry of Organosulphur Compound Types Occurring in Heavy Oil Sands. *Fuel*, **63**, 125-128. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90266-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90266-7)
- [6] Clark, P.D., Dowling, N.I., Hyne, J.B. and Lesage, K.L. (1987) The Chemistry of Organosulphur Compound Types Occurring in Heavy Oils. *Fuel*, **66**, 1353-1357. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90181-5)
- [7] Clark, P.D. and Hyne, J.B. (1990) Studies on the Chemical Reactions of Heavy Oils under Steam Stimulation Condition. *AOSTRA Journal of Research*, **29**, 29-39.
- [8] Rivas, O.R., Campos, R.E. and Borges, L.G. (1988) Experimental Evaluation of Transition Metals Salt Solutions as Additives in Steam Recovery Processes. *Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Houston, 2-5 October 1988, Article No. SPE-18076-MS. <https://doi.org/10.2523/18076-ms>
- [9] Clark, P.D. and Kirk, M.J. (1994) Studies on the Upgrading of Bituminous Oils with Water and Transition Metal Catalysts. *Energy & Fuels*, **8**, 380-387. <https://doi.org/10.1021/ef00044a014>
- [10] Dutta, R.P., McCaffrey, W.C., Gray, M.R. and Muehlenbachs, K. (2000) Thermal Cracking of Athabasca Bitumen: Influence of Steam on Reaction Chemistry. *Energy & Fuels*, **14**, 671-676. <https://doi.org/10.1021/ef990223e>
- [11] 刘观军, 张强, 王成胜, 等. 油溶性催化剂 PAS-Zn 的制备及性能研究[J]. 石油化工应用, 2021, 40(8): 103-107.
- [12] 曹畅, 刘磊, 马新军, 等. 塔河稠油催化改质研究[J]. 精细石油化工, 2023, 40(1): 13-16.
- [13] 张洁, 李小龙, 陈刚, 等. 水溶性配合物催化的稠油低温热裂解研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(4): 443-448.
- [14] 王舜. 负载 Rh 的双亲纳米 ZSM-5 的合成及其绿色催化硝基芳烃的研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [15] 吴川. 双亲型稠油水热裂解降粘催化剂的合成及反应机理研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国石油大学, 2011.
- [16] Zhao, D.W., Wang, J.J. and Gates, I.D. (2015) An Evaluation of Enhanced Oil Recovery Strategies for a Heavy Oil Reservoir after Cold Production with Sand. *International Journal of Energy Research*, **39**, 1355-1365. <https://doi.org/10.1002/er.3337>
- [17] Shokrlu, Y.H. and Babadagli, T. (2014) Viscosity Reduction of Heavy Oil/Bitumen Using Micro and Nano-Metal Particles during Aqueous and Non-Aqueous Thermal Applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **119**, 210-220. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.012>
- [18] Ovalles, C., Filgueiras, E., Morales, A., Scott, C.E., Gonzalez-Gimenez, F. and Pierre Embaid, B. (2003) Use of a Dispersed Iron Catalyst for Upgrading Extra-Heavy Crude Oil Using Methane as Source of Hydrogen. *Fuel*, **82**, 887-892. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(02\)00406-4](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(02)00406-4)
- [19] Li, W., Zhu, J. and Qi, J. (2007) Application of Nano-Nickel Catalyst in the Viscosity Reduction of Liaohe Extra-Heavy Oil by Aqua-Thermolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **35**, 176-180. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(07\)60016-4](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(07)60016-4)
- [20] Alkhalidi, S. and Husein, M.M. (2013) Hydrocracking of Heavy Oil by Means of *in Situ* Prepared Ultradispersed Nickel Nanocatalyst. *Energy & Fuels*, **28**, 643-649. <https://doi.org/10.1021/ef401751s>
- [21] Nassar, N.N. and Husein, M.M. (2010) Ultradispersed Particles in Heavy Oil: Part I, Preparation and Stabilization of Iron Oxide/Hydroxide. *Fuel Processing Technology*, **91**, 164-168. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.007>
- [22] Ovalles, C., Rivero, V. and Salazar, A. (2015) Downhole Upgrading of Orinoco Basin Extra-Heavy Crude Oil Using Hydrogen

Donors under Steam Injection Conditions. Effect of the Presence of Iron Nanocatalysts. *Catalysts*, **5**, 286-297.
<https://doi.org/10.3390/catal5010286>

- [23] Badoga, S., Ganesan, A., Dalai, A.K. and Chand, S. (2017) Effect of Synthesis Technique on the Activity of Conimo Tri-Metallic Catalyst for Hydrotreating of Heavy Gas Oil. *Catalysis Today*, **291**, 160-171.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.005>